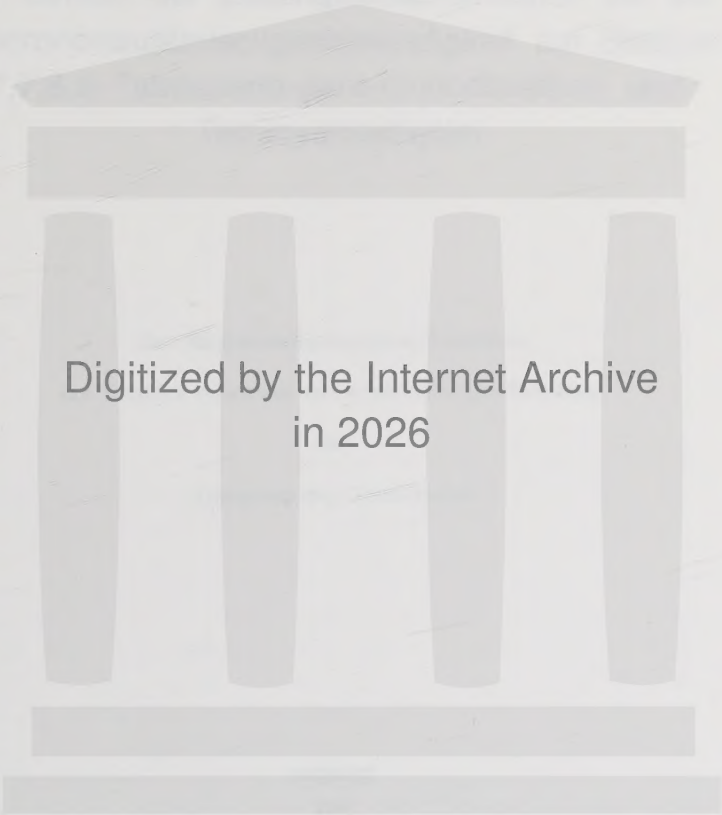
Der Einfluß der Lösungsmittelrelaxation auf die Elektronenaustauschgeschwindigkeit am Beispiel 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan und Tetracyanoethylen

von

Wolfgang Harrer

aus

Grafenwöhr



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538124_0010

Der Einfluß der Lösungsmittelrelaxation auf die Elektronenaustauschgeschwindigkeit am Beispiel 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan und Tetracyanoethylen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Wolfgang Harrer

aus

Grafenwöhr

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	22. Juli 1986
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. K. Brodersen
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. W. Jaenicke
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. H. Göhr

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1982 bis Juli 1986 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke durchgeführt.

Bei ihm bedanke ich mich für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, sein stetes Interesse und für die vielen wertvollen Anregungen, welche zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt auch allen Kollegen, insbesondere Herrn Dr. G. Grampp, Herrn Dr.G.von Coll, Herrn R. Beinhölzl und Herrn H. Wedler, die mir durch geduldiges Zuhören und durch Diskussionen sehr geholfen haben. An dieser Stelle sei auch für die Unterstützung bei der Bewältigung apparativer Probleme durch die Herren in der mechanischen Werkstatt, der Glasbläserei und der Elektronikwerkstatt gedankt. Bei Frau Ehlert und bei Frau Hartwig bedanke ich mich für das Überführen der Zeichnungen in dieser Arbeit in eine für den Druck geeignete Form.

Abschließend möchte ich der Studentin U. Salzner und dem Studenten M. Goez danken, die mit mir einen Teil der Messungen durchgeführt haben.

Inhalt

		Seite
	Zusammenfassung	1
1.	Einleitung und Problemstellung	4
2.	Theorie der Elektronenübertragung	8
2.1.	Übersicht	8
2.2.	Prinzip der Elektronenübertragung	8
2.3.	Die freie Aktivierungsenthalpie	12
2.3.1.	Die innere Reorganisationsenergie $\lambda_i(T)$	14
2.3.2.	Die äußere Reorganisationsenergie $\lambda_o(T)$	16
2.4.	Der präexponentielle Faktor A(T)	18
2.4.1.	Formalismen nach Marcus und Sutin	18
2.4.2.	Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation im präexponentiellen Faktor A(T)	20
2.4.2.1.	Vernachlässigung der inneren Reorganisation	21
2.4.2.2.	Berücksichtigung der inneren Reorganisation	31
2.4.3.	Zusammenfassung der verschiedenen präexponentiellen Faktoren	32
3.	Untersuchungsmethode	34
3.1.	Allgemeines	34
3.2.	Zeitabhängige Phänomene im ESR-Spektrum	35
3.3.	Auswertung kinetischer ESR-Spektren	37
3.3.1.	Modellvorstellung	37
3.3.2.	Diskussion der Auswertemethoden	38
3.3.3.	Auswertung im Grenzfall des langsamen Austausches	39
3.4.	Diffusionskorrektur	40
4.	Experimentelles	42
4.1.	Die Meßanordnung	42

4.2. Die Meßzelle 43
4.3. Substanzen 45
4.4. Verwendete Lösungsmittel 46
4.5. ESR-Spektren der Radikale 47

5. Meßergebnisse in reinen Lösungsmitteln 54
5.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante am Beispiel Acetonitril 54
5.2. Die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenaustauschreaktion für verschiedene Lösungsmittel (298 K) 56
5.3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Lösungsmittelparameter γ 58
5.3.1. Korrelation nach Marcus und Sutin 58
5.3.2. Viskositätsabhängiger präexponentieller Faktor 61
5.3.3. Dielektrische Relaxation im präexponentiellen Faktor . 63
5.4. Aktivierungsgrößen 65
5.5. Diskussion 68
5.5.1. Die äußere Reorganisationsenergie λ_o (298 K) 71
5.5.2. Der Reaktionsabstand d 73
5.5.3. Die innere Reorganisationsenergie λ_i (298 K) 76
5.5.3.1. λ_i (298 K) aus den Messungen 76
5.5.3.2. Theoretische Berechnung von λ_i (298 K) 79
5.5.3.3. Vergleich der theoretischen und experimentellen inneren Reorganisationsenergien (298 K) 82
5.5.4. Vergleich theoretisch berechneter Geschwindigkeitskonstanten mit den experimentellen Werten 84

6. Messungen in Lösungsmittelgemischen 86
6.1. Lösungsmittelgemisch aus Dioxan und Propylencarbonat . 86
6.1.1. Meßergebnisse in Propylencarbonat/Dioxan 90
6.1.2. Abstandsparameter g($\bar{r}$,d), innere und äußere Reorganisationsenergien 94
6.2. Lösungsmittelgemisch aus Dimethylsulfoxid und Sucrose 95

7. Schlußbetrachtung 99

Anhang 103
A.1. Messung der Viskositäten η 103
A.2. Messung der Dielektrizitätskonstanten ε 103
A.3. Messung der Brechungsindizes n_D^{25} 104
A.4. Darstellung von 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan (TCNQ) 104
A.5. Darstellung von Tetra-(n-butyl)-7,7,8,8-tetracyano-para-chinodimethan ($(n\text{-But})_4N$ TCNQ) 105
A.6. Darstellung von Tetracyanoethylen (TCNE) 106
A.7. Reinigung der Lösungsmittel 107
A.8. Bezugsquellen 108

Symbole und Konstanten 109

Literaturverzeichnis 113

Zusammenfassung

Die Geschwindigkeitskonstanten der homogenen Elektronenübertragungsreaktionen von 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan (TCNQ) und Tetracyanoethylen (TCNE) mit ihren Radikalanionen ($TCNQ^{\bullet-}$ bzw. $TCNE^{\bullet-}$) wurden bei 298 K mit Hilfe der ESR-Spektroskopie in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 2.2 und 65.1 und in Lösungsmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung aus 1,4 - Dioxan und Propylencarbonat bzw. Dimethylsulfoxid und Sucrose gemessen. Für beide Systeme liegen die auf eine vorgelagerte Diffusion korrigierten Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} in einem Bereich von $3 \cdot 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$ und $4 \cdot 10^9$ $M^{-1}s^{-1}$.

Um die inneren und die äußeren Reorganisationsenergien λ_i und λ_o zu bestimmen, welche nach der Theorie der Elektronenübertragung von Marcus und Sutin die Reaktion beeinflussen, wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} vom Lösungsmittelparameter γ ($\gamma = 1/(n_D^{25})^2 - 1/\varepsilon$; n_D^{25} = Brechungsindex, ε = Dielektrizitätskonstante) untersucht.

Es zeigte sich, daß weder für $TCNQ/TCNQ^{\bullet-}$ noch für $TCNE/TCNE^{\bullet-}$ ein lösungsmittelunabhängiger präexponentieller Faktor in der Geschwindigkeitskonstante vorausgesetzt werden kann. Erst die Annahme eines von der Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle abhängigen praexponentiellen Faktors, etwa in Gestalt der makroskopischen Lösungsmittelviskosität η, der Debye-Relaxationszeit τ_D oder der longitudinalen Relaxationszeit τ_L, führt zu einer Korrelation zwischen Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenübertragung und dem Lösungsmittelparameter γ im Sinne der Austauschtheorie von Marcus und Sutin. Theoretische Berechnungen sagen voraus, daß bei hinreichend großen Reaktionsgeschwindigkeiten die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenübertragung umgekehrt proportional der longitudinalen Relaxationszeit

des Lösungsmittels und proportional der Quadratwurzel der äußeren Reorganisationsenergie λ_o (proportional dem Lösungsmittelparameter) sein wird. Diese Vorhersage konnte an TCNQ und TCNE in allen Lösungsmitteln und in den Lösungsmittelgemischen aus Propylencarbonat und Dioxan bestätigt werden.

Die Aktivierungenergien der Lösungsmittelreorganisation λ_o (298 K) (äußere Reorganisationsenergien), ermittelt aus der Steigung der logarithmischen Auftragung von $k_{ET} \tau_L \gamma^{-1/2}$ gegen den Lösungsmittelparameter γ, sind in einem Bereich von 3.5 kJ/mol bis 59.2 kJ/mol. Bei TCNE wurde in Lösungsmitteln mit etherischen Sauerstoffatomen eine zusätzliche, nahezu lösungsmittelunabhängige Aktivierungsenergie von ca. 5.2 kJ/mol beobachtet, welche durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen etherischen Sauerstoffen und dem elektronenarmen $\pi\pi$-System der C-C-Doppelbindung im TCNE erklärt werden kann.

Mit den berechneten mittleren Radien der ellipsoiden Moleküle (440 pm für TCNQ und 370 pm für TCNE) und den experimentellen äußeren Reorganisationsenergien λ_o (298 K) konnten unmittelbar aus den Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} die Aktivierungsenergien der Bindungsreorganisation λ_i (298 K) (innere Reorganisationsenergien) bestimmt werden. Sie sind, entsprechend der Elektronenübertragungstheorie, unabhängig vom Lösungsmittel. Für das System TCNQ/$TCNQ^{\cdot-}$ ist λ_i (298 K) (21 ± 4) kJ/mol, für TCNE/$TCNE^{\cdot-}$ (1 ± 3) kJ/mol. Beide Werte sind vergleichbar mit theoretisch aus Bindungskraftkonstanten und Bindungslängenänderungen berechneten und nach Sutin auf 298 K korrigierten Reorganisationsenergien von 12 kJ/mol bis 19 kJ/mol bzw. 8 kJ/mol bis 9 kJ/mol.

Die aus den äußeren Reorganisationsenergien berechneten Reaktionsabstände sind mit 540 pm für TCNQ/$TCNQ^{\cdot-}$ und mit 410 pm für TCNE/$TCNE^{\cdot-}$ so klein, daß eine Annäherung der miteinander reagierenden Moleküle nur über die $\pi\pi$-Systeme stattgefunden haben kann.

Aus den Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} in verschiedenen Lösungsmitteln wurden die Aktivierungsparameter nach Arrhenius und Eyring bestimmt: Die Arrhenius-Aktivierungsenergien liegen für TCNQ/$TCNQ^{\bullet-}$ in allen Lösungsmitteln zwischen 11.8 kJ/mol und 19.9 kJ/mol und für TCNE/$TCNE^{\bullet-}$ 10.4 kJ/mol und 25.0 kJ/mol. Die Eyring-Aktivierungsenthalpien sind zwischen 9.4 kJ/mol und 17.3 kJ/mol bzw. 8.0 kJ/mol und 22.4 kJ/mol, die Eyring-Aktivierungsentropien sind zwischen - 18 J/molK und - 32 J/molK bzw. - 6 J/molK und - 36 J/molK.

Die Geschwindigkeit der Elektronenübertragungsreaktion des Systems TCNQ/$TCNQ^{\bullet-}$ in Lösungen von Sucrose verschiedener Konzentration in Dimethylsulfoxid ist nur wenig abhängig von der makroskopischen Viskosität der Lösung (welche über die Debye-Gleichung proportional der Debye-Relaxationszeit bzw. der longitudinalen Relaxationszeit ist): Mit Zunahme der Viskosität von $2.2 \cdot 10^{-3}$ Ns/m^2 bis $27.5 \cdot 10^{-3}$ Ns/m^2 nimmt k_{ET} von $6.7 \cdot 10^{8}$ $M^{-1}s^{-1}$ nach $4.5 \cdot 10^{8}$ $M^{-1}s^{-1}$ ab. Das Verhalten kann mit Rotationen der solvatisierten Reaktanden im Medium der Viskosität η erklärt werden. Einen unmittelbaren Einfluß auf die Elektronenübertragung im aktivierten Komplex haben die Sucrose-Moleküle nicht.

1. Einleitung und Problemstellung

Elektronenübertragungsprozesse sind allgegenwärtig in Chemie, Physik und Biologie; sie gehören zu den einfachen und zugleich wichtigen Elementarschritten in chemischen Reaktionen. Es ist deshalb keineswegs verwunderlich, daß sich Experimentatoren und Theoretiker besonders intensiv mit Elektronentransferreaktionen beschäftigten und noch beschäftigen. Die Entwicklung neuer und schneller Untersuchungsmethoden leistete dabei Hilfestellung. Die theoretischen Abhandlungen zu diesem Thema erstrecken sich über semiklassische Formalismen bis hin zu quantenmechanischen Betrachtungsweisen.

Als Modellreaktion experimentell leicht zugänglich und von großem theoretischen Interesse ist der homogene Elektronenaustausch zwischen einem paramagnetischen Radikalanion oder Radikalkation und der dazugehörenden diamagnetischen Neutralsubstanz:

$$R + R^{\bullet} \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} R^{\bullet} + R$$

Ausführliche theoretischen Betrachtungen zur Elektronenübertragung, vor allem von Marcus /1-8/, liefern ein Instrument, die Geschwindigkeitskonstante k zu berechnen. In jüngeren Arbeiten von Zusman /9/, van der Zwan und Hynes /10/ und Calef und Wolynes /11,12/ wird der Einfluß der dynamischen Eigenschaften des die Reaktionspartner umgebenden Mediums auf die Reaktionskonstante diskutiert.

Für die oben betrachtete Reaktion gibt es nach außen hin keinen chemischen Umsatz, die freie Standardreaktionsenthalpie (ΔG°) ist null. Derartige Reaktionen sind experimentell nur mit dynamischer magnetischer Spektroskopie zugänglich. Wegen der oftmals großen Reaktionsge-

schwindigkeit, die bis in die Größenordnung der Diffusionsgeschwindigkeit reichen kann, verbleibt als schnelle Untersuchungsmethode die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie).

Bei Unterschuß an Radikal ist die Geschwindigkeitskonstante k proportional der Konzentration an Neutralsubstanz. Sie läßt sich im Grenzfall des langsamen Austausches unmittelbar aus der Beobachtung der ESR-Linienbreite bei veränderter Neutralsubstanzkonzentration ermitteln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der homogene Elektronenaustausch von 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan (Tetracyanochinodimethan, TCNQ) und Tetracyanoethylen (TCNE) mit ihren Radikalanionen untersucht.

Sowohl elektrochemisch als auch präparativ sind verschiedene Salze der Radikalanionen darstellbar, die in aprotischer organischer Lösung stabil sind /13,14/; ihre ESR-Spektren bestehen aus wenigen Linien. Dadurch verringert sich der experimentelle Aufwand bei der Messung der Elektronenaustauschgeschwindigkeit erheblich, und der Meßfehler bleibt klein. Im Fall TCNE zeigt das ESR-Spektrum 9, im Fall TCNQ 45 gut getrennte Hyperfeinaufspaltungen, deren Kopplungskonstanten bekannt sind; mit empfindlicheren ESR-Geräten lassen sich C^{13}-Kopplungen messen /14,15,16/.

Beide Verbindungen weckten wegen ihrer Eigenschaften das Interesse des Chemikers.

Die Entdeckung von Tetracyanoethylen /17,18/, eine der stärksten π-Säuren /19/, das sich als Reagens in verschiedenen Additionsreaktionen, etwa der Diels-Alder Reaktion eignet /20/, trieb die Suche nach strukturell verwandten Tetracyanoderivaten voran. 1960 gelang den Forschern der Firma du Pont de Nemours die Synthese von Tetracyanochinodimethan /21/. Auch diese Verbindung ist ein starker Elektronenakzeptor /13/. Das einfach geladene Radikalsalz hat eine spezifische

elektrische Leitfähigkeit von ca. $10^{-5}\Omega^{-1}cm^{-1}$ /13/, welche zwischen der von Isolatoren und metallischen Leitern liegt ($10^{-18}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bis $10^{-7}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bzw. $10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$ bis $10^{6}\Omega^{-1}cm^{-1}$) /22,23/. Seine Charge-Transfer-Komplexe mit Elektronendonatoren, etwa dem Tetrathiofulvalen /24/, leiten bei Temperaturen um 60 K den elektrischen Strom vergleichbar mit metallischem Kupfer /25/. In dieser Substanzklasse fand man mit dem Chinolinium-TCNQ auch das erste organische 'Metall' /26/. Die für industrielle Anwendung hochinteressante Möglichkeit der Hochtemperatursupraleitung bei organischen Substanzen wurde erstmals an derartigen Komplexen diskutiert /27/.

Erste homogenkinetische /13,28-30/ und elektrochemische /31,32/ ESR-Messungen mit TCNE und TCNQ zum Elektronenaustausch resultierten in sehr hohen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} um $10^{9}\ M^{-1}s^{-1}$ mit relativ niedrigen Aktivierungsenergien zwischen 5 kJ/mol und 10 kJ/mol. Diese Beobachtungen lassen sich mit der quasi-klassischen Austauschtheorie von Marcus /1-8/ nicht deuten und legen den Gedanken an durch Diffusionsprozesse kontrollierte Reaktionen nahe /29/. Eingehendere Untersuchungen der Austauschreaktion über einen größeren Lösungsmittelbereich, welche auch Gegenstand dieser Arbeit sind, deuten darauf hin, daß in Marcus' Theorie bezüglich des Einflusses des Reaktionsmediums auf die Elektronenaustauschreaktion Unzulänglichkeiten vorhanden sind. Erst die Berücksichtigung der Lösungsmittel-Dynamik im präexponentiellen Faktor der Formel für die Geschwindigkeitskonstante, etwa in Gestalt eines Viskositätskoeffizienten oder einer dielektrischen Relaxationszeit, führt zu einer sinnvollen Korrelation im Sinne der klassischen Theorie /33/. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Überlegungen und Beobachtungen in neueren Veröffentlichungen zu diesem Thema /9-12,34-42/.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten für die Systeme $TCNE/TCNE^{\bullet-}$ und $TCNQ/TCNQ^{\bullet-}$ in verschiedenen aprotischen organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittelge-

mischen ESR-spektroskopisch gemessen. Aus ihren Temperaturabhängigkeiten wurden die Aktivierungsgrößen bestimmt. Die verschiedenen Theorien zum Elektronenaustausch werden diskutiert, und ihre Anwendbarkeit, auch unter Berücksichtigung dynamischer Solvent-Effekte, wird überprüft. Theoretisch berechnete Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsgrößen werden mit dem Experiment verglichen. Ausgehend von den Messungen wird ein Modell für den Begegnungskomplex im Reaktionsablauf entworfen.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, den Elektronenübertragungsmechanismus besser zu verstehen. Nicht nur im Hinblick auf chemische Reaktionen, sondern auch in bezug auf die elektrische Leitung in den organischen 'Metallen' ist ein solches Verständnis von größerer Bedeutung. So ist im Donor-Akzeptor-Paar Tetrathiofulvalen/Tetracyanochinodimethan der Komplex TCNQ/$TCNQ^{\overline{\cdot}}$ die kleinste Struktureinheit im elektrisch leitenden Akzeptorstapel /43/. Die einfache homogene Elektronentransferreaktion wird so zum Modellsystem für den elektrischen Leitungsmechanismus in Festkörpern.

2. Theorie der Elektronenübertragungsreaktion

2.1. Übersicht

Von Libby wurde 1952 ein erster Versuch unternommen, die Kinetik der Elektronenübertragungsreaktion zu verstehen /44/. Er erklärte die Tatsache, daß derartige Reaktionen keineswegs diffusionskontrolliert ablaufen, mit dem Vorhandensein einer Energiebarriere, für welche die Solvatation der Reaktionspartner verantwortlich zeichnet. Der Elektronenübertritt selbst erfolgt nach dem Franck-Condon-Prinzip.

Die Arbeiten von Gurney /45/, Randles /46,47/, Born /48/, Libby /44/ und Gerischer /49,50/ veranlaßten Marcus zu seiner umfassenden theoretischen Betrachtung zu diesem Thema /1-8/. Er schuf die Begriffe der 'inneren Reorganisationsenergie' und der 'äußeren Reorganisationsenergie'. Die von ihm abgeleiteten Zusammenhänge erlaubten einen direkten Vergleich zwischen Theorie und Experiment. Sein Konzept wurde von verschiedenen Autoren verbessert und verallgemeinert.

Vor allem in jüngerer Zeit wurde versucht, die im Experiment beobachtete und in Marcus' Theorie nicht berücksichtigte Dynamik der Lösungsmittelmoleküle auf theoretische Basis zu stellen /9-12,51,52/.

Die Überlegungen zum Thema Elektronentransferreaktionen sind in entsprechenden Übersichtartikeln zusammengefaßt worden /53-58/.

2.2. Prinzip der Elektronenübertragung

Die Theorie der Elektronenübertagungsreaktion basiert im wesentlichen auf drei Annahmen:

1. Bei der Reaktion werden Bindungen weder geknüpft noch gebrochen.

2. Es gilt die Born-Oppenheimer Näherung. Das System wird aufgeteilt in ein schnelles quantenmechanisches Subsystem der Elektronen und in ein langsames klassisches Subsystem der schweren Atomkerne.

3. Vor dem strahlungslosen Elektronenübertritt müssen die Reaktionspartner durch Umorientierung ihrer Solvathülle und durch Änderung ihrer Bindungsabstände in eine geeignete Konfiguration gebracht werden.

Der aktivierter Prozeß wird anschaulich anhand eines zweidimensionalen Schnittes durch die mehrdimensionale Potentialfläche dargestellt:

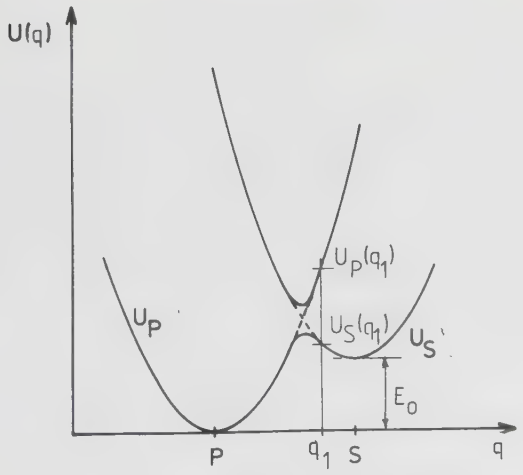
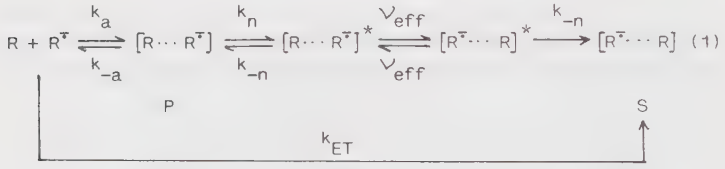


Abb. 1 Schnitt durch die Potentialfläche der Elektronenaustauschreaktion (P Precursor, S Successor)

Nach Marcus ist die Abhängigkeit des Potentiales U(q) für die Reaktanden (P) und die Produkte (S) eine quadratische Funktion der Reaktionskoordinate q.

Bei der homogenen Elektronenübertragung läßt sich die beobachtete Reaktion in Teilschritte entsprechend Gleichung (1) auflösen /57/. Eine vorgelagerte Diffusion der Reaktionspartner zueinander ist in der Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} nicht berücksichtigt.



(1)

Durch Assoziation der Reaktionspartner mit der Gleichgewichtskonstante $K_a = k_a / k_{-a}$ wird der Precursor-Komplex (P) gebildet, der auf die für den strahlungslosen Elektronenübertritt geeignete Konfiguration reorganisiert wird (k_n, k_{-n}). Nach dem effektiven Elektronenübertritt (ν_{eff}) wird der aktivierte Produkt-Komplex in den Successor-Komplex (S) reorganisiert. Unter Annahme der Quasistationarität für den reorganisierten Komplex $[R^{\cdot} \cdots R]^*$ kann die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} errechnet werden.

$$k_{ET} = K_a k_n \nu_{eff} / (2\nu_{eff} + k_{-n}) \qquad (2)$$

K_a	Assoziationskonstante
ν_{eff}	effektive Elektronenübertragungsfrequenz
k_n, k_{-n}	Reorganisationsgeschwindigkeitskonstanten (Hinreaktion, Rückreaktion)

Abhängig vom Größenunterschied in den Frequenzen der Reorganisation des Successor-Komplexes (k_{-n}) und ν_{eff} sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

$$\text{I} \qquad k_{-n} \gg \nu_{eff}$$

$$k_{ET} = K_a \, \nu_{eff} \, K_n \qquad (3)$$

$$\text{II} \qquad k_{-n} \ll \nu_{eff}$$

$$k_{ET} = K_a \, k_{-n} \, K_n \, / \, 2$$

Im Grenzfall I in Gleichung (3) ist das Reorganisationsgleichgewicht eingestellt; der Elektronentransfer ist bestimmt durch die Frequenz des Übergangs von aktiviertem Precursor zu aktiviertem Successor, d.h. über die Spitze des Aktivierungsberges in Abb. 1. Bei sehr hoher Elektronenübertrittsfrequenz wird die Reaktion bestimmt durch die Geschwindigkeit der Reorganisation des Precursor-Komplexes in seine, für den Transfer geeignete Konfiguration der inneren Bindungen und der Solvatation, d. h. durch die Bewegung des Precursor-Komplexes entlang der Reaktionskoordinate in Abb. 1.

Wird die Temperaturabhängigkeit von K_n durch die freie Aktivierungsenthalpie der Reorganisation $\Delta G^*(T)$ ausgedrückt, sind beide oben genannten Grenzfälle in einem allgemeinen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} enthalten.

$$k_{ET} = A(T) \exp \left[- \Delta G^*(T) / R T \right] \qquad (4)$$

$A(T)$ Präexponentieller Faktor

2.3. Die freie Aktivierungsenthalpie

Successor-Komplex und Precursor-Komplex werden in guter Näherung durch parabolische Energieflächen mit gleichen Kraftkonstanten dargestellt (Abb. 2) /5/.

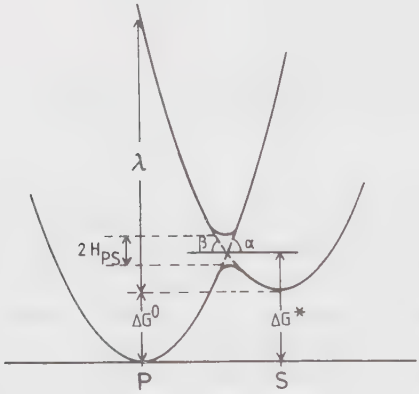


Abb. 2 Parabelschnitt mit Reorganisationsenergie Aktivierungsenthalpie und freier Reaktionsenthalpie ($2\,H_{PS}$ = Aufspaltungsenergie)

Im Schnittbereich haben Precursor und Successor gleiche Symmetrie; es tritt Wechselwirkung auf, die in einer Aufspaltung der Potentialflächen um den Betrag $2\,H_{PS}$ resultiert. Das System aus Precursor und Successor kann aus quantenmechanischen Gründen im Schnittpunkt der

Potentialflächen nicht existiern. Abhängig von der Größe der Aufspaltungsenergie $2\,H_{PS}$ wird der Reaktionsablauf als diabatisch ($2\,H_{PS} < k_b T$) bzw. adiabatisch ($2\,H_{PS} > k_b T$) bezeichnet /57/.

Für den Parabelschnittpunkt nach Abb. 2 gilt:

$$\Delta G^{*}(T) = [\lambda(T)/4]\ [1 + \Delta G^{o}/\lambda(T)]^{2} \qquad (5)$$

$\lambda(T)$ Reorganisationsenergie
ΔG^{o} freie Reaktionsenthalpie

Gleichung (5) ist nur gültig, falls keine elektrostatischen Anziehungs- oder Abstoßungskräfte auftreten. Im Falle der homogenen Elektronenaustauschreaktion entsprechend Gleichung (1) befinden sich beide Paraboloide auf gleichem Niveau ($\Delta G^{o} = 0$).

Die Reorganisationsenergie enthält Beiträge sowohl aus Bindungslängenänderungen in den miteinander reagierenden Molekülen, als auch Veränderungen in der Solvatation der Reaktionspartner. Aufgrund unterschiedlicher Frequenzen der Lösungsmittelbewegungen und der Bindungslängenänderungen ($10^{11}\ s^{-1}$ bzw. $10^{13}\ s^{-1}$) kann sie in einen Solventanteil und in einen Molekülanteil separiert werden.

$$\lambda(T) = \lambda_{i}(T) + \lambda_{o}(T) \qquad (6)$$

$\lambda_{i}(T)$ innere Reorganisationsenergie
$\lambda_{o}(T)$ äußere Reorganisationsenergie

2.3.1. Die innere Reorganisationsenergie $\lambda_i(T)$

Über einen klassischen harmonischen Ansatz für die Valenzschwingungen errechnete Marcus die Grenzenergie für die innere Reorganisation λ_i^{∞}. Es wurde dabei angenommen, daß alle Valenzschwingungen vollständig angeregt sind. Bei der hier betrachteten homogenen Elektronenübertragungsreaktion gilt /5/:

$$\lambda_i^{\infty} = 2 \sum_j f_j(R)\, f_j(R^{\bar{}})\, \Delta q_j^2 \,/\, [f_j(R) + f_j(R^{\bar{}})] \qquad (7)$$

f_j Bindungskraftkonstanten der j-ten Bindung
Δq_j Bindungslängenänderungen der j-ten Bindung

Summiert wird über die Valenzschwingungen eines Reaktionspartners.

Die Frequenzen der Valenzschwingungen liegen in Größenordnungen, wo rein klassisches Verhalten nicht vorausgesetzt werden kann. Wird der Kerntunneleffekt berüchsichtigt, so ist die klassische Grenzenergie temperaturabhängig erniedrigt /57/. Ein einfacher Ansatz mit einer mittleren Valenzschwingungsfrequenz $\bar{\nu}_i$ ist:

$$\lambda_i(T) = 4\, \lambda_i^{\infty}\, (k_b\, T \,/\, h\, \bar{\nu}_i) \tanh (h\, \bar{\nu}_i \,/\, 4\, k_b\, T) \qquad (8)$$

In den seltensten Fällen sind sowohl für das Radikal, als auch für die Neutralsubstanz experimentell Bindungskraftkonstanten und Bindungslängen zugänglich. Quantenmechanische Berechnungen erlauben die Abschätzung der Molekülparameter ohne Experiment. Aus der einfachen Hückelrechnung erhält man die Hückelkoeffizienten, über welche die π-

Bindungsordnung berechnet wird /59,60/.

$$p_j = \sum_m n_m \; c_{rm} \; c_{sm} \qquad (9)$$

p_j π-Bindungsordnung
n_m Zahl der Elektronen im m-ten Orbital
c_{rm}, c_{sm} Hückelkoeffizienten der benachbarten Atome r, s

Die Bindungsordnung wird durch empirische Beziehungen mit der Bindungslänge und der Kraftkonstante der Bindung verknüpft /61,62/.

$$q_j = [a \; / \; (N_j - b)]^{1/2} \qquad (10)$$

q_j Bindungslänge
N_j $= (1 + p_j)$ Bindungsordnung
a, b Konstanten

Für die C-C-Bindung gilt: $a = 6.8 \cdot 10^{-20} m^2$ und $b = -1.71$
Für die C-N-Bindung gilt: $a = 6.48 \cdot 10^{-20} m^2$ und $b = -2.0$

$$f_j = A \; N_j \; (X_r \; X_s \; / \; q_j^2)^{3/4} + B \qquad (11)$$

X_r, X_s Elektronegativitäten der an der Bindung beteiligten Atome r und s
A $= 1.67 \cdot 10^{-13}$ N $m^{1/2}$
B $= 30$ N/m

Die Elektronegativität von Kohlenstoff (X_C) ist 2.55, die von Stickstoff (X_N) ist 2.98 /63/.

Existieren für beide Verbindungen IR-Spektren, so können die für Gleichung (7) benötigten Kraftkonstanten aus den Normalschwingungsfrequenzen der Bindungen abgeschätzt werden /64/.

$$f_j = \mu_j (2 \pi c \tilde{\nu}_j)^2 \qquad (12)$$

μ_j = $m_r m_s / (m_r + m_s)$ reduzierte Masse
m_r, m_s Massen der an der Bindung beteiligten Atome
$\tilde{\nu}_j$ Wellenzahl der Normalschwingung

Zu beachten ist allerdings, daß im IR-Spektren auch Deformations- und Torsionsschwingungen abgebildet werden. In Marcus' Formel für die innere Reorganisationsenergie (Gleichung (7)) werden Deformationen der Bindungswinkel und Torsionen von Bindungen wegen ihrem im Vergleich zu den Bindungsaufweitungen geringeren Energieaufwand nicht berücksichtigt.

2.3.2. Die äußere Reorganisationsenergie $\lambda_o(T)$

Das den Precursor-Komplex umgebende Lösungsmittel wird als polarisierbares Dielektrikum betrachtet /1/. Die Einstellung der Polarisation des Mediums für den Übergangszustand ist bei Homogenreaktionen mit einem Energieaufwand entsprechend Gleichung (13) verbunden.

$$\lambda_o(T) = (z\,e_o)^2\, N_L\, g(r, d)\, \chi(T) / 4\pi\varepsilon_o \qquad (13)$$

$z\,e_o$	ausgetauschte Ladung
$g(r, d)$	$\approx (1/\bar{r} - 1/d)$ Abstandsparameter
$\bar{r}$	mittlerer Molekülradius
d	Reaktionsabstand
$\chi(T)$	$= 1/n_D^2(T) - 1/\varepsilon(T)$ Lösungsmittelparameter
$n_D(T)$	Brechungsindex gemessen an der Na-D-Linie
$\varepsilon(T)$	statische Dielektrizitätskonstante

Organische Moleküle sind im allgemeinen in ihrer Geometrie Ellipsoide; ihr mittlerer reziproker Molekülradius ist annähernd darzustellen durch /65/:

$$1/\bar{r} \approx F(\varphi, \alpha) / (a^2 - c^2)^{1/2} \qquad (14)$$

$F(\varphi, \alpha)$	elliptisches Integral erster Ordnung /66/
φ	$= \arcsin [(a^2 - c^2) / a^2]^{1/2}$
α	$= \arcsin [(a^2 - b^2) / (a^2 - c^2)]^{1/2}$
a, b, c	Halbachsen im Ellipsoid

Weitere Modelle und die daraus berechneten Abstandsparameter sind ausführlich an anderer Stelle diskutiert worden /65,67-69/.

Nichtklassisches Verhalten braucht aufgrund der niedrigeren Solvat-Frequenzen ($h\nu_o < k_b T$) nicht berücksichtigt zu werden.

2.4. Der präexponentielle Faktor A(T)

2.4.1. Formalismen nach Marcus und Sutin /1-8,56,57/

Eine erste Näherung für den präexponentiellen Faktor A(T) in Gleichung (4) (Seite 11) ist nach Marcus das Produkt aus dem Stoßparameter kugelförmiger Gasteilchen entsprechend der kinetischen Gastheorie und einer Elektronenübergangswahrscheinlichkeit κ :

$$A(T) = \kappa (2 \bar{r})^2 \pi N_L (16 R T / \pi M)^{1/2} \qquad (15)$$

κ	Elektronenübergangswahrscheinlichkeit
M	Molmasse

Mit der Sprungwahrscheinlichkeit P zwischen den adiabatischen Energieflächen in Abb. 2 (Seite 12), welche von deren energetischem Abstand im Übergangsbereich (H_{PS}) abhängt, kann die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit κ errechnet werden /56,57/.

$$\kappa = 2 P / (1 + P) \qquad (16)$$

P	$= 1 - \exp(-\xi)$ Sprungwahrscheinlichkeit
ξ	$= 4\pi^2 H_{PS}^2 / (h \dot{q} \lvert\alpha - \beta\rvert)$ Landau-Zener-Faktor
$\dot{q}$	Geschwindigkeit des Übergangs über die Barriere
α, β	Steigungen der diabatischen Energieflächen im Übergangsbereich

Bei der Elektronentransferreaktion wird κ im allgemeinen gleich 1 gesetzt: Für $|\alpha - \beta| = 2 \cdot 10^8$ eV/cm, $\dot{q} = 10^4$ cm/s und $H_{PS} > 10^{-2}$ eV (1 kJ/mol) wird $\xi > 0.5$ und $\kappa \approx 1$ /57,70/.

In der Betrachtungsweise von Sutin ist der Faktor A(T) das Produkt aus einer Assoziationskonstante und der effektiven Elektronenübertragungsfrequenz (vgl. Gleichung (3)/I und Gleichung (4), Seite 11):

$$A(T) = K_a \nu_{eff} \tag{17}$$

Nimmt man eine kugelschalenförmige Reaktionszone der Dicke dr_K vom Durchmesser $2 r_K$ um das Molekül an, so läßt sich die Assoziationskonstante ausdrücken durch die Wahrscheinlichkeit, den Reaktionspartner in dieser Reaktionszone zu finden. Ohne elektrostatische Wechselwirkung der Reaktanden miteinander gilt /71/:

$$K_a = N_L \, 4 \pi r_K^2 \, dr_K \tag{18}$$

r_K Radius der Kugelschale
dr_K Dicke der reaktiven Zone

Die effektive Elektronenübertragungsfrequenz ν_{eff} enthält die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit κ (vgl. Gleichung (16)) und den Kernfrequenzfaktor ν_n /57/.

$$\nu_{eff} = \kappa \nu_n \tag{19}$$

Ein häufig verwendeter Ausdruck für den Kernfrequenzfaktor ν_n ist /72-75/:

$$\nu_n = \left[\frac{\bar{\nu}_i^2 \lambda_i(T)}{\lambda_i(T) + \lambda_o(T)} + \frac{\bar{\nu}_o^2 \lambda_o(T)}{\lambda_i(T) + \lambda_o(T)} \right]^{1/2} \quad (20)$$

$\bar{\nu}_i$ mittlere Frequenz der inneren Schwingungen

$\bar{\nu}_o$ mittlere Schwingungsfrequenz der Lösungsmittel

Solange die inneren Schwingungsfrequenzen um Größenordnungen größer sind, als die Schwingungsfrequenzen der Lösungsmittel, kann der zweite Term in der Summe vernachlässigt werden (vgl. Seite 13). Der präexponentielle Faktor lautet dann:

$$A(T) = \kappa K_a \bar{\nu}_i \left[\frac{\lambda_i(T)}{\lambda_i(T) + \lambda_o(T)} \right]^{1/2} \quad (21)$$

2.4.2. Berücksichtigung der Lösungsmittelrelaxation im präexponentiellen Faktor A(T)

Ist die effektive Elektronenübertragungsfrequenz ν_{eff} hinreichend groß, so begrenzt die Geschwindigkeit der Abnahme des reorganisierten Zustandes des aktivierten Komplexes (k_{-n}) die Geschwindigkeit der Elektronenübertragungsreaktion (vgl. Gleichung (3)/II Seite 11). Die Zeitskala für die Reaktion bestimmt hierbei die Frequenz der Lösungs-

mittelbewegungen, welche über die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante mit der Lösungsmittelrelaxationszeit τ_L gekoppelt ist /57/.

2.4.2.1. Vernachlässigung der inneren Reorganisationsenergie

Das Problem wurde anfangs unter Vernachlässigung der Energie für die innere Reorganisation diskutiert /9,11,12,76-78/. Entsprechend Abschnitt 2.3.2. wird das Lösungsmittel beschrieben durch die komplexe Dielektrizitätskonstante nach Debye /79/. Die Energie des Systems wird in der Born-Oppenheimer-Näherung in die eines langsamen Subsystems der Kerne mit der Koordinate q aufgeteilt und in die eines schnellen elektronischen Subsystems, welches das Potential U(q) bestimmt. Das langsame Subsystem der Kerne wird als klassisch betrachtet.

Eine chemische Reaktion ist der vertikale Übergang des Systems zwischen den diabatischen Potentialen $U_i(q)$ bei konstantem q (vgl. Abb. 1 Seite 9) (i repräsentiert die Zustände, welche den Precursor (i = 1) bzw. den Successor (i = 2) beschreiben). Ein solcher Übergang ist am wahrscheinlichsten unter Resonanzbedingungen, d. h. nahe dem Schnittpunkt der beiden Potentialkurven /78/ . Der Schnittpunkt wird durch horizontale Bewegung des Precursorkomplexes entlang der Reaktionskoordinate q auf dem Potential $U_1(q)$ erreicht. In kondensierten Phasen wird die Bewegung durch stochastische Wechselwirkungen mit dem Medium gestört sein /78/; die elektronischen Zustände, beschrieben durch $U_i(q,t)$, sind verbreitert /77/.

Je häufiger die Zusammenstöße mit den Teilchen des Mediums erfolgen, desto mehr ähnelt die Bewegung einer Diffusion. Kramers betrachtete eine chemische Reaktion deshalb als eindimensionale Diffusion des Begegnungskomplexes entlang der Reaktionskoordinate über den Aktivierungsberg /76/.

Die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstante kann im Hinblick auf obige Überlegungen mit Hilfe der Dichte-Matrix-Theorie berechnet werden /9,77,78/:

Zur Ableitung sei zunächst angenommen, daß die Potentale $U_i(q)$ parabolisch sind; die Kraftkonstante ist f. Auf den Potentialflächen bewegt sich das System der Masse m. Die Aufspaltung der Potentialfunktionen im Kreuzungsbereich sei $2\,H_{PS}$. $n_i(q,t)$ ist der Besetzungsgrad des elektronischen Zustandes i. Für die zeitliche Veränderung des Besetzungsgrades im Potential $U_i(q,t)$ mit der Aufspaltung $2\,H_{PS}$ im Übergangsbereich gilt allgemein:

$$\dot{n}_i(q,t) = -\,g(H_{PS},q,t)\left[n_i(q,t) - n_{3-i}(q,t)\right] + \frac{1}{\tau}\left[\Delta^2\frac{\partial^2}{\partial q^2} + q\,\frac{\partial}{\partial q} + 1\right] n_i(q,t) \qquad (22)$$

$\dot{n}_i(q,t)$ Ableitung von $n_i(q,t)$ nach der Zeit t.

$g(H_{PS},q,t)$ ist die vertikale Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden elektronischen Zuständen i im Übergangsbereich, eine Funktion der Aufspaltung der diabatischen Potentiale im Übergangsbereich (H_{PS}).

Der zweite Ausdruck auf der rechten Seite in Gleichung (22) beschreibt die horizontale Diffusion des Systems entlang der Reaktionskoordinate q im Potential $U_i(q,t)$ (Fokker-Planck-Gleichung /80/). Der Diffusionskoeffizient ist $D = \Delta^2 / \tau$. $\Delta^2 = k_b\,T / m\omega_i^2$ ist die sog. Dispersionscharakteristik der Gleichgewichtsverteilung (t = 0, siehe unten) mit $\omega_i = (f / m)^{1/2}$. τ ist die charakteristische Relaxationszeit, welche

nach einer Wechselwirkung mit dem Medium die Einstellung der Gleichgewichtskonfiguration des Systems für die Reaktion begleitet.

Zur Zeit t = 0 wird der Besetzungsgrad des Zustandes 1 ($U_1(q,0)$) entsprechend einer normierten Gauss-Verteilungsfunktion ($\varphi(q)$) angenommen (Zustand 2 ist unbesetzt):

$$n_1(q,0) = \varphi(q) = (f / 2\ k_b\ T)^{1/2} \exp(-f\ q^2 / 2\ k_b\ T) = \exp(-q^2 / 2\Delta^2) / (2\pi)^{1/2}\Delta \qquad (23)$$

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Potentialkurven $U_i(q,t)$ (i=1, 2) ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= U_2(q,t) - U_1(q,t) \qquad (24)\\ &= E_0 + f\left[q(t) - q_0\right]^2 / 2 - f\left[q(t)\right]^2 / 2\\ &= \varepsilon_0 - f\ q_0\ q(t) \end{aligned}$$

E_0	Energieunterschied der Zustände 1 und 2 im ihrem Gleichgewichtszustand (Minima)
$\varepsilon(t)$	Energieunterschied
ε_0	$= E_0 + E_P$
E_P	$= f\ q_0^2 / 2$
q_0	Abstand der Minima der Potentialekurven (vgl. Abb. 1 Seite 9)

Nach Gleichung (24) ist die Energiekoordinate $\mathcal{E}(t)$ eine lineare Funktion der Koordinate q(t). Das Gleichungssystem (22) kann also in Energiekoordinaten transformiert weden:

$$\dot{n}_i(\mathcal{E},t) = -g(H_{PS},\mathcal{E},t)\left[n_i(\mathcal{E},t) - n_{3-i}(\mathcal{E},t)\right] + \frac{1}{\tau}\left[\Delta^2 \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}^2} + \mathcal{E}\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} + 1\right] n_i(\mathcal{E},t) \qquad (25)$$

$\Delta = (2 E_P k_b T)^{1/2}$

$\dot{n}_i(\mathcal{E},t)$ Ableitung von $n_i(\mathcal{E},t)$ nach der Zeit

Als Anfangsbedingung erhält man entsprechend Gleichung (23) die Gauss-Verteilungsfunktion in Energiekoordinaten ($\varphi(\mathcal{E})$). Für t = 0 gilt:

$$n_i(\mathcal{E},0) = \varphi(\mathcal{E}) = \exp\left[-(\mathcal{E}-\mathcal{E}_0)^2 / 2\Delta^2\right] / (2\pi)^{1/2}\Delta \qquad (26)$$

Der Diffusionskoeffizient ist hier $D = 2 k_b T E_P / \tau$.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion muß der Besetzungsgrad $n_i(\mathcal{E},t)$ über alle Realisierungsmöglichkeiten von $\mathcal{E}(t)$ gemittelt werden. Unter Annahme der Quasistationarität für den Zustand i = 2 ($\dot{n}_2 = 0$) und ohne Rückreaktion von Zustand 2 nach 1 ergibt sich dann für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\dot{\overline{n}}_1(t) = - k \quad \overline{n}_1(t) \tag{27}$$

mit $$\overline{n}_1(t) = \int n_1(\varepsilon,t)\, d\varepsilon(t) \;/\; \int d\varepsilon(t)$$

Um die Geschwindigkeitskonstante k zu bestimmen, muß das Gleichungssystem (25) und (27) unter Berücksichtigung der Randbedingung (26) gelöst werden. Von L. D. Zusman wurde in /9/ ein Lösungsweg vorgeschlagen und dort durchgerechnet. Er erhielt für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion:

$$k = \frac{2\pi H_{PS}^{\,2}}{\hbar\,(2\pi)^{1/2}\Delta}\left[1 + \frac{2\pi H_{PS}^{\,2}}{\hbar}\,\tau\left(\frac{1}{|\varepsilon_0|} + \frac{1}{|\varepsilon_0 - 2E_P|}\right)\right]^{-1} \cdot \exp\left(-\varepsilon_0^{\,2} / 2\Delta^2\right) \tag{28}$$

$$\Delta = (2 E_P k_b T)^{1/2}$$

$$\varepsilon_0 = E_0 + E_P$$

k in Gleichung (28) ist die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Reaktion des Precursor-Komplexes. Im Falle der Elektronenübertragungsreaktion entspricht E_0 der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 und E_P der äußeren Reorganisationsenergie $\lambda_o(T)$. Um die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstante k_{ET} zu erhalten, muß Gleichung (28) mit der Assoziationskonstante K_a (Gleichung (18) Seite 19) multipliziert werden. Durch Vergleich von Gleichung (4) (Seite 11) mit Gleichung (28) erhält man einen allgemeinen Ausdruck für den präexponentiellen Faktor A(T) ($\lambda_i(T) = 0$):

$$A(T) = K_a \frac{2\pi H_{PS}^2}{\hbar\,(4\pi\lambda_o(T)RT)^{1/2}} \left[1 + \frac{2\pi H_{PS}^2}{\hbar}\,\tau \cdot \left(\frac{1}{|\Delta G^o + \lambda_o(T)|} + \frac{1}{|\Delta G^o - \lambda_o(T)|}\right)\right]^{-1} \qquad (29)$$

τ ist im Fall der Elektronenübertragungsreaktion die Zeitskala, in der die Lösungsmitteldipole umorientiert werden. Für polarisierbare Dielektrika wird die Zeitskala durch die longitudinale Relaxationszeit /79/ $\tau_L = \tau_D \varepsilon_\infty / \varepsilon$ ($\varepsilon_\infty = n_D^2$; n_D = Brechzahl) ersetzt.

Der Unterschied in τ_L und τ_D wurde von H. L. Friedman diskutiert /82/. Beim Anlegen einer konstanten Spannung an einen mit dem Dielektrikum gefüllten Kondensator stellt sich die Gleichgewichtspolarisation mit der Debye-Relaxationszeit τ_D ein. Wird das Dielektrikum hingegen plötzlich einer zeitlich konstanten Ladung auf den Kondensatorplatten ausgesetzt, so relaxiert die Polarisation mit der longitudinalen Relaxationszeit τ_L. Bei Ladungsübertragungsreaktionen, wie etwa der Elektronentransferreaktion ist demnach τ_L als Zeitskala angebracht. Über die Debye-Gleichung der Relaxationszeit $\tau_D = 3\, V_M\, \eta / R\, T$ (V_M = Molvolumen) /79/ ist die longitudinale Relaxationszeit proportional der Viskosität des Lösungsmittels.

An Gleichung (29) sind zwei Grenzfälle zu diskutieren:

Eine Beeinflussung der Reaktion durch die Relaxationszeit τ_L tritt dann auf, falls die Ungleichung

$$\frac{2\pi H_{PS}^2}{\hbar}\,\tau_L \left[\frac{1}{|\Delta G^o + \lambda_o(T)|} + \frac{1}{|\Delta G^o - \lambda_o(T)|}\right] \gg 1 \qquad (30)$$

gilt. Der präexponentielle Faktor wird in diesem Fall unabhängig von der Energieaufspaltung der Potentialkurven im Übergangsbereich (H_{PS}):

$$A(T) = K_a \frac{1}{\tau_L (4\pi\lambda_o(T)RT)^{1/2}} \left[\frac{1}{|\Delta G^o + \lambda_o(T)|} + \frac{1}{|\Delta G_o^o - \lambda_o(T)|} \right]^{-1} \quad (31)$$

Für die Elektronenübertragungsreaktion mit $\Delta G^o = 0$ (Gleichung (1), Seite 11) ergibt sich dann (mit $\lambda_i(T) = 0$):

$$A(T) = K_a \frac{1}{\tau_L} \left[\frac{\lambda_o(T)}{16\pi R T} \right]^{1/2} \quad (32)$$

Ein präexponentieller Faktor nach Gleichung (31) (bzw. (32)) ist dann zu erwarten, falls H_{PS} groß ist (adiabatische Reaktion).

Ist die linke Seite in Ungleichung (30) viel kleiner als 1, so wird der präexponentielle Faktor A(T) unabhängig von der Relaxationszeit τ_L und man erhält (mit $\lambda_i(T) = 0$):

$$A(T) = K_a \frac{H_{PS}^2}{\hbar} \left[\frac{\pi}{\lambda_o(T)\, R\, T} \right]^{1/2} \quad (33)$$

Gleichung (33) entspricht dem Ausdruck für den präexponentiellen Faktor, der mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie für dia-

batische Elektronenübertragungsreaktionen gefunden wurde (mit $\lambda_i = 0$) /9,83, vgl. 51,52,/. Im Gegensatz zu dem präexponentiellen Faktor in Gleichung (32), der durch die Frequenz der Lösungsmittelrelaxation bestimmt ist, wird in Gleichung (33) die Frequenz des Elektronenübergangs im aktivierten Komplex maßgebend (vgl. hierzu /84/).

Der Ausdruck A(T) in Gleichung (33) ist der Grenzfall von Gleichung (17) mit ν_{eff} aus Gleichung (19) (Seite 19) und $\mathcal{U}$ aus Gleichung (16) (Seite 18) für kleines H_{PS}:

Entwickelt man den Exponentialausdruck in $\mathcal{U}$ für kleine ξ (d. h. für kleines H_{PS}), so wird Gleichung (19) zu:

$$\nu_{eff} = \frac{4\pi H_{PS}^2}{\hbar \dot{q} |\alpha - \beta|} \nu_n \qquad (34)$$

$\dot{q}$ ist die Geschwindigkeit, mit welcher der aktivierte Precursorkomplex im Übergangsbereich den Aktivierungsberg überschreitet. Für $\dot{q}$ kann man die mittlere Geschwindigkeit von Gasteilchen der Masse m in einer Richtung, berechnet aus einer Boltzmann-Verteilung der molekularen Geschwindigkeiten, einsetzen: $\dot{q} = \langle v_q \rangle = (2 k_b T / \pi m)^{1/2}$ /85/. Die Beträge der Steigungen der Potentialkurven im Übergangsbereich (α und β) sind für homogene Elektronenübertragungsreaktionen mit $\Delta G^o = 0$ identisch. Für parabolische Potentiale mit der Kraftkonstante f ist $|\alpha - \beta| = 2 f q^*$ mit $q^* = (2 U^* / f)^{1/2}$ und $U^* = \lambda_o(T)/4$ (q^* beschreibt den Ort, wo sich der Parabelschnitt befindet, vgl. Abb. 1 Seite 9). Mit der Frequenz $\nu_n = (f / m)^{1/2} / (2\pi)$ ergibt sich für die effektive Elektronenübertragungsfrequenz ν_{eff}:

$$\nu_{eff} = \frac{H_{PS}^2}{\hbar}\left[\frac{\pi}{\lambda_o(T)\, R\, T}\right]^{1/2} \qquad (35)$$

Multipliziert mit der Assoziationskonstante K_a, um den präexponentiellen Faktor für die Reaktion zweiter Ordnung zu erhalten, wird Gleichung (35) identisch mit Gleichung (33).

Obige Überlegungen legen den Gedanken nahe, daß Gleichung (29) (Seite 26) einen Spezialfall für kleines H_{PS} darstellt. In der nun folgenden Diskussion sei der Einfachheit halber die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^o = 0$ gesetzt (zutreffend für die in dieser Arbeit untersuchten Austauschreaktionen).

Der Quotient $A(T) / K_a$ mit $A(T)$ aus Gleichung (29) ist ein Ausdruck für die effektive Elektronenübertragungsfrequenz ν_{eff}, falls die Lösungsmittelrelaxation berücksichtigt werden muß. Der Ausdruck vor der Klammer ist die Entwicklung von ν_{eff} für kleines H_{PS}. Für beliebige H_{PS} und nach geeigneter Umformung verallgemeinert sich $\nu_{eff} = A(T) / K_a$ zu:

$$\nu_{eff} = \frac{(\kappa\nu_n)\,(\bar{\nu}_o)}{(\kappa\nu_n) + (\bar{\nu}_o)} \qquad \text{mit} \quad \bar{\nu}_o = \frac{1}{\tau_L}\left[\frac{\lambda_o(T)}{16\,\pi\, R\, T}\right]^{1/2} \qquad (36)$$

$\bar{\nu}_o$ ist die mittlere Frequenz der Lösungsmittelreorganisation, welche aufgrund einer Umorientierung der Lösungsmitteldipole, verknüpft mit der Relaxationszeit τ_L, zu erwarten ist /38/. In Gleichung (36) ist ν_{eff} die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für eine Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht:

$$[R\cdots R^{\bar{}}]^* \underset{\bar{\nu}_o}{\overset{\bar{\nu}_o}{\rightleftharpoons}} [R\cdots R^{\bar{}}]^{*'} \xrightarrow{\varkappa\nu_n} [R^{\bar{}}\cdots R]^* \qquad (37)$$

Für $[R\cdots R^{\bar{}}]^{*'}$ wird Qasistationarität angenommen.

Mit einer Relaxationszeit τ_L von 0.2 ps (τ_L von Acetonitril /38/) und einer äußeren Reorganisationsenergie λ_o(298 K) von ca. 50 kJ/mol ist $\bar{\nu}_o = 3\cdot10^{12}\ s^{-1}$. ν_n ist in der Größenordnung von $10^{13}\ s^{-1}$. Für eine von der Lösungsmittelrelaxationszeit τ_L unabhängige Elektronenübertragungsreaktion müßte $\varkappa\nu_n \ll \bar{\nu}_o$ sein, d. h. $\varkappa \ll 0.03$ sein. Über Gleichung (16) (Seite 18) muß dann $2H_{PS} < 10^{-21}$ J sein. Zum Vergleich: $k_b T = 4\cdot10^{-21}$J bei T = 298 K. Bei größerem τ_L und kleinerem λ_o(298 K) werden die Verhältnisse noch ungünstiger. Man kann also erwarten, daß bei adiabatischen Reaktionen mit $2H_{PS} > k_b T$ (d. h. $\bar{\nu}_o$ kleiner $\varkappa\nu_n$) eine Abhängigkeit der Reaktion von der Lösungsmittelrelaxation entsprechend Gleichung (32) zu finden sein wird. Andernfalls wird die Reaktion diabatisch verlaufen mit $\varkappa \ll 1$, und der präexponentielle Faktor A(T) ist durch Gleichung (33) gegeben.

Den präexponentiellen Faktor für die homogene Elektronentransferreaktion in Gleichung (32) konnten die Autoren in /11/ und /12/ nach einem anderen Verfahren berechnen. Auch dort wird, entsprechend Kramers /76/, die Reaktion als Diffusion des Precursorkomplexes auf der Potentialfläche U (q) betrachtet. Die Geschwindigkeitskonstante ist dann abhängig von einem Diffusionskoeffizienten (der eine Funktion der dielektrischen Relaxationszeit τ_L ist) und der geometrischen Form der Potentialflächen im Übergangsbereich. Da die Berechnungen in /11/ und /12/ nur schwer nachzuvollziehen sind, wird auf eine Dikussion des Rechenweges an dieser Stelle verzichtet.

2.4.2.2. Berücksichtigung der inneren Reorganisation

Im allgemeinen kann die Energie für die innere Reorganisation im Vergleich zu der einer Solventreorganisation nicht vernachlässigt werden; die Reaktionskoordinate $\xi(t)$ (vgl. Gleichung (24) Seite 23) muß die innere Reorganisationenergie enthalten /51,52/. Die mathematische Behandlung des Problems ist schwierig und kann in /51/ nachgelesen werden. Hier seien nur die Ergebnisse aus /51/ angeführt.

Für vergleichbare Energien der inneren Reorganisation und der äußeren Reorganisation wird ein Relaxationseinfluß dann vorhanden sein, wenn statt Gleichung (30) (Seite 26) folgende Ungleichung erfüllt ist /51/:

$$\left(\frac{\lambda_i(T)}{\lambda(T)}\right)^{1/2} \tau_L \min\left[\frac{H_{PS}^2}{\hbar}\left(\frac{\pi}{\lambda_i(T)RT}\right)^{1/2}, \bar{\nu}_i\right] \cdot \exp\left[-\frac{[\Delta G^o+\lambda(T)]^2}{4\,RT\lambda(T)}\,\frac{\lambda_i(T)}{\lambda(T)}\right] > 1 \qquad (38)$$

Die Funktion min (A,B) bedeutet, daß für die kleinere der beiden Werte A und B genommen werden soll. Bei einer inneren Reorganisationsenergie $\lambda_i(298\ K) < 20$ kJ/mol (vgl. Abschnitt 5.5.2.) und $\bar{\nu}_i = 10^{13}\ s^{-1}$ ist für $2\,H_{PS} \approx k_b\,T$ immer $\bar{\nu}_i$ der kleinere Wert.

Der von der longitudinalen Relaxationszeit τ_L abhängige präexponentielle Faktor ist (vgl. Gleichung (31) Seite 27):

$$A(T) = K_a \frac{1}{\tau_L (4\pi\lambda_o(T)\,R\,T)^{1/2}} \left[\frac{1}{|X|} + \frac{1}{|X - 2\lambda_o(T)|}\right]^{-1} \qquad (39)$$

$$\text{mit } X = \left[\Delta G^o + \lambda(T)\right] \lambda_o(T) / \lambda(T)\ .$$

Bei der Selbstaustauschreaktion ($\Delta G^{o} = 0$) ergibt sich der präexponentielle Faktor A(T) nach Gleichung (32). A(T) bleibt also unabhängig von $\lambda_i(T)$.

2.4.3. Zusammenfassung der verschiedenen präexponentiellen Faktoren

Die verschiedenen präexponentiellen Faktoren A(T) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1 Präexponentielle Faktoren A(T) für die homogene Elektronenübertragungsreaktion

Keine Beeinflussung durch die Lösungsmittelrelaxationszeit τ_L:

Gleichung (15) Seite 18: $\kappa (2\bar{r})^2 \pi N_L \, (16 R T / \pi M)^{1/2}$	Stoßfrequenz harter Kugeln aus der Gastheorie (Marcus)
Gleichung (21) Seite 20: $K_a \kappa \bar{\nu}_i \left[\frac{\lambda_i(T)}{\lambda_i(T) + \lambda_o(T)} \right]^{1/2}$	Faktor nach Sutin für $\bar{\nu}_i > \bar{\nu}_o$
Gleichung (33) Seite 27: $K_a \frac{H_{PS}^2}{\hbar} \left[\frac{\pi}{\lambda(T) R T} \right]^{1/2}$	Diabatische Reaktion mit $2 H_{PS} < k_b T$

Beeinflussung durch die Lösungsmittelrelaxationszeit τ_L:

Gleichung (31) Seite 27: $K_a \frac{1}{\tau_L (4\pi\lambda_o(T)RT)^{1/2}} \left[\frac{1}{\lvert\Delta G^o + \lambda_o(T)\rvert} + \frac{1}{\lvert\Delta G^o - \lambda_o(T)\rvert} \right]^{-1}$	$\lambda_i(T) = 0$, Ungleichung (30) muß erfüllt sein. (Unabhängig von H_{PS}).
Gleichung (39): $K_a \frac{1}{\tau_L (4\pi\lambda_o(T)RT)^{1/2}} \left[\frac{1}{\lvert X\rvert} + \frac{1}{\lvert X - 2\lambda_o(T)\rvert} \right]^{-1}$ mit $X = \left[\Delta G_o + \lambda(T)\right] \lambda_o(T) / \lambda(T)$	Berücksichtigt $\lambda_i(T)$ Die Ungleichung (38) muß erfüllt sein. (Unabhängig von H_{PS})
Gleichung (32) Seite 27: $K_a \frac{1}{\tau_L} \left[\frac{\lambda_o(T)}{16\pi R T} \right]^{1/2}$	Gleichung (31) und Gleichung (39) mit $\Delta G^o = 0$.

3. Untersuchungsmethode

3.1. Allgemeines

Die Kinetik der Elektronenaustauschreaktion läßt sich besonders einfach an der Homogenreaktion eines diamagnetischen organischen Neutralmoleküls mit seinem paramagnetischen Radikalanion (oder Radikalkation) beobachten.

$$R + R^{\bar{\cdot}} \underset{k_{-12}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} R^{\bar{\cdot}} + R \qquad (40)$$

R ist die ungeladene Spezies, $R^{\bar{\cdot}}$ das zugehörige Radikalanion. Als Verbindungen R wurden das Tetracyanoethylen (TCNE) und das 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan (Tetracyanochinodimethan, TCNQ) gewählt. Die Reaktion findet in aprotischen organischen Lösungsmitteln statt. Sie gehorcht einem Zeitgesetz zweiter Ordnung.

$$v = k_{12}\, c_R\, c_{R^{\bar{\cdot}}} \qquad (41)$$

v	Reaktionsgeschwindigkeit
k_{12}	Geschwindigkeitskonstante
c_R	Konzentration an Neutralsubstanz
$c_{R^{\bar{\cdot}}}$	Konzentration an Radikal

Eine intermolekulare homogene Elektronenaustauschreaktion nach Glei-

chung (40) wird von keiner Änderung in der freien Standardreaktionsenthalpie begleitet; die Reaktionspartner befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Weder das Reaktionsvolumen noch die Reaktionsenthalpie wird verändert. Für die Vermessung derartiger Gleichgewichtssysteme sind deshalb die gängigen Methoden der Relaxatiosmessung, wie Druck- und Temperatursprungverfahren, ungeeignet. Ist einer der Reaktionspartner, wie in den hier untersuchten Systemen paramagnetisch, so kann man die Abhängkeit der ESR-Linienbreite von zeitlichen Phänomenen ausnutzen.

Das Prinzip der ESR-Spektroskopie, die theoretischen Grundlagen und die Informationen, die aus ESR-Spektren zugänglich sind, sind in den einschlägigen Lehrbüchern ausführlich behandelt /86-93/.

3.2. Zeitabhängige Phänomene im ESR-Spektrum

Jede ESR-Linie ist aufgrund magnetischer und chemischer Wechselwirkungen der Radikale mit sich selbst und ihrer chemischen Umgebung von endlicher Linienbreite, die proportional einer Frequenzunschärfe oder umgekehrt proportional einer Relaxationszeit ist.

$$\Delta H_{pp} = 2\,\Delta\omega/\sqrt{3}\,\gamma_e = 2/\sqrt{3}\,\gamma_e\,\tau \qquad (42)$$

ΔH_{pp} Linienbreite im abgeleiteten Spektrum (Spitze zu Spitze)

$\Delta\omega$ Frequenzunschärfe

τ Relaxationszeit

γ_e $= 2.803\ 10^7\ mT^{-1}s^{-1}$ gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons

τ schließt neben der Spin-Gitter-Relaxationszeit und der Spin-Spin-Relaxationszeit die charakteristischen Relaxationszeiten aller linienverbreiternder kinetischer Prozesse ein /86,88/.

$$1/\tau = 1/2\tau_1 + 1/\tau_2 + \sum_i (1/\tau_i) \qquad (43)$$

τ_1 Spin-Gitter-Relaxationszeit
τ_2 Spin-Spin-Relaxationszeit
τ_i durch chemische Reaktion bedingte Relaxationszeit

Im Fall der homogenen Elektronenübertragungsreaktion (Gleichung (40)) ist bei genügend kleiner Konzentration an paramagnetischer Spezies (10^{-4} M) die charakteristische Relaxationszeit für den Transferprozeß τ_e, entsprechend der Lebensdauer des radikalischen Zustandes, nur von der Konzentration c_R an diamagnetischer Neutralsubstanz abhängig. Mit der Geschwindigkeitskonstante $k_{obs} = k_{12} = k_{-12}$ erhält man eine einfache Meßvorschrift.

$$1/\tau_e = k_{obs}\ c_R \qquad (44)$$

τ_e Relaxationszeit für den Elektronenaustausch
k_{obs} beobachtete Geschwindigkeitskonstante

Alle von der Neutralsubstanzkonzentration unabhängigen und während der Zeitdauer des Experiments konstanten Relaxationszeiten in Gleichung (43) tragen zu der sogenannten Nullinienbreite ΔH_{pp}^{o} bei.

Die Frequenz $1/\tau_e$ äußert sich im ESR-Spektrum in einer über ΔH_{PP}^{o} hinausgehenden Linienverbreiterung (Gleichung (42).

Für die Bestimmung der Austauschgeschwindigkeitskonstante über die ESR-Linienbreitenanalyse gibt es drei Auswerteverfahren, deren Anwendung vom jeweiligen untersuchten System abhängt.

3.3. Auswertung kinetischer ESR-Spektren

3.3.1. Modellvorstellung

Das ESR-Spektrum einer paramagnetischen Spezies ist ein Abbild elektronischer Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus, die durch Wechselwirkungungen von Elektronenspin, Kernspin und Magnetfeld miteinander entstehen (siehe Lehrbücher der ESR-Spektroskopie).

Ist die Elektronenübertragungsgeschwindigkeit gering, d. h. die Lebensdauer des Radikalzustandes groß, so bleibt entsprechend Gleichung (42) die Linienbreite klein. Eine Beschleunigung des Austausches läuft in Richtung einer Verbreiterung der Linien (langsamer Austauschfall). Im Grenzfall sehr hoher Übertragungsgeschwindigkeiten wird die Lebensdauer klein. Entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation werden die Energieniveaus diffuser als deren energetische Abstände zueinander. Die ESR-Linien koaleszieren letztlich zu einem Singulett (schneller Austauschfall). Im Zwischenbereich des 'mittleren Austauschfalles' muß das gesamte ESR-Spektrum an einer Rechenanlage digital simuliert und mit dem Experiment verglichen werden. Für die drei Bereiche sind mathematische Zusammenhänge abgeleitet und diskutiert worden /94-108,65,67/.

3.3.2. Diskussion der Auswertemethoden

Die Voraussetzung für den Grenzfall des schnellen Austausches ist eine genügend große Elektronenübertragungsgeschwindigkeit. Bei den meisten Homogenreaktionen ist diese Bedingung nur mit sehr hohen Konzentrationen an diamagnetischer Neutralsubstanz zu erreichen (ca. 1 M). Ist die Löslichkeit der Reaktionspartner im verwendeten Lösungsmittel nicht groß genug, so kann die Kinetik des Elektronenaustausches nach der Methode des schnellen Austauschfalles nicht ausgewertet werden (vgl. /65,67,107/).

Falls benachbarte Resonanzlinien im kinetisch verbreiterten ESR-Spektrum weiter getrennt sind als deren Linienbreite, genügt das System der Resonanzbedingung für den langsamen Austauschfall:

$$1/\tau_2 + 1/\tau_e \ll \omega_i - \omega_j \qquad (45)$$

ω_i, ω_j Resonanzfrequenzen benachbarter Linien

Bei organischen Radikalen, die kompliziertere, durch eine Vielzahl von Resonanzen gekennzeichnete ESR-Spektren zeigen, läßt sich die Resonanzbedingung unter Umständen gar nicht, oder nur über einen sehr kleinen Konzentrationsbereich einhalten. Ist zudem die Löslichkeit der diamagnetischen Neutralsubstanz zu gering, um für die Elektronenübertragungsreaktion den Grenzfall des langsamen Austausches einzuhalten, so bleibt nur die Auswertung der Spektren im mittleren Austauschbereich durch Simulation.

Die digitale Simulation der ESR-Spektren ist an keinerlei Frequenzbedingung gebunden. Sowohl schneller als auch langsamer Austausch lassen

sich mit dieser Auswertemethode realisieren. In ungünstigen Fällen unterscheiden sich Spektren mit unterschiedlichem τ_e nicht signifikant genug voneinander. Falls keine Möglichkeit besteht Simulation und Experiment im Rechner zu vergleichen, wirkt sich dieser Tatbestand in einer größeren Unsicherheit der Geschwindigkeitskonstante k_{obs} aus.

Die Radikalanionen des TCNQ und TCNE eignen sich mit ihren einfachen Resonanzspektren gut für Untersuchungen im Grenzfall des langsamen Elektronenaustausches. Gleichung (45) kann abhängig vom verwendeten Lösungsmittel für das System $TCNQ/TCNQ^{\cdot-}$ bis zu Konzentrationen von 10^{-3} M und für $TCNE/TCNE^{\cdot-}$ bis 10^{-2} M an diamagnetischer Neutralsubstanz erfüllt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die direkte Vermessung der ESR-Linienbreiten und deren Auswertung im langsamen Austauschfall wegen der damit verbundenen größeren Genauigkeit einer Auswertung durch Simulation oder im schnellen Austauschfall vorgezogen. Die Genauigkeit des Verfahrens läßt sich leicht anhand der Reproduzierbarkeit einzelner Meßpunkte überprüfen (vgl. Abschnitt 5.).

3.3.3. Auswertung im Grenzfall des langsamen Austausches

Ist die Resonanzbedingung Gleichung (45) für jede Resonanzlinie erfüllt, so kann die Austauschgeschwindigkeitskonstante direkt über die Messung der Verbreiterung beliebiger Linien im Spektrum bei gegebener Neutralsubstanzkonzentration ermittelt werden.

$$k_{obs} = \pi \sqrt{3} \gamma_e \, (\Delta H_{PP} - \Delta H_{PP}^{o}) \, / \, (1 - p_i) \quad c_R \qquad (46)$$

$p_i = I_i \, / \, \sum_i I_i$ normierte Besetzungszahl

I_i Intensität der ESR-Linie i in relativen Einheiten

Obige Gleichung gilt für Resonanzlinien vom Lorentz-Typ. Aus den Spektren der Radikale ergab sich, daß diese Bedingung erfüllt ist (vgl. Abschnitt 4.5 und Abb. 9 dort). Im Rahmen dieser Arbeit konnten daher alle ausgeführten Messungen nach Gleichung (46) ausgewertet werden.

3.4. Diffusionskorrektur

Die bimolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den homogenen Elektronentransfer reichen oft bis zu einer Größenordnung an die der Diffusion heran. Es wird eine Geschwindigkeitskonstante beobachtet, die durch dem Transferprozeß vorgelagerte Diffusionsprozesse deutlich verkleinert ist.

Eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstante bei Diffusionskontrolle ist für die hier stets vorliegende Diffusion gleichgroßer Partikel zueinander, welche keine elektrostatische Wechselwirkung miteinander haben, nach der Einstein-Smoluchowski-Beziehung möglich:

$$k_{diff} = 8\,R\,T\,/\,3\,\eta(T) \qquad (47)$$

k_{diff} Geschwindigkeitskonstante der Diffusion
$\eta(T)$ Viskosität des Lösungsmittels

Gleichung (47) ist unabhängig von der molekularen Geometrie gültig, solange diese für beide Reaktionspartner gleich ist /109/.

Über einen Stationaritätsansatz erhält man für die reale Geschwindigkeitskonstante der Elektronenübertragung:

$$k_{ET} = k_{obs}\ k_{diff}\ /\ (k_{diff} - k_{obs}) \qquad (48)$$

k_{ET} reale Geschwindigkeitskonstante

Die Messungen von k_{ET} sind genau genug, sodaß mit ihnen die einzelnen Theorien zum Elektronenaustausch in Abschnitt 2. überprüft werden können.

4. Experimentelles

4.1. Die Meßanordnung

Die Messungen wurden an einem JEOL-ESR-Gerät vom Typ JES-PE-3X ausgeführt, bei einer Magnetfeldstärke von ca. 310 mT und einer Mikrowellenfrequenz von ca. 9.2 GHz (X-Band). Die Feldmodulationsfrequenz war 100 kHz. Die Feldstabilität wird mit $1 \cdot 10^{-6}$ mT angegeben /110/. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses diente ein Vorverstärker (Typ Narda N6244 S-65, 8.5 - 9.6 GHz) vor der Mikrowellenempfängerdiode /111/.

Für die Vermessung der radikalischen Lösungen wurde ein Hohlraumresonator mit zylindrischer TE_{011}-Charakteristik (JEOL JES-UCX-2) verwendet, in welchen eine eigens konstruierte temperierbare Meßzelle eingebaut war (siehe Abschnitt 4.2).

Zum Temperieren der Proben im Hohlraumresonator diente die Temperiereinrichtung JEOL JES-VT-3A mit JES UCT-2AX.

Die Magnetfeldstärke wurde mit einem H^1-NMR-Magnetfeldmeßgerät der Firma Bruker (Typ B-NM-12) während der Aufzeichnung bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Magnetfeldmessung lag in einem Bereich von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mT.

Bei allen Messungen wurde die Modulationsamplitude auf $2.0 \cdot 10^{-3}$ mT eingestellt, sodaß eine Modulationskorrektur der ESR-Linienbreite nicht nötig war /65,67,91/. Die eingestrahlte Mikrowellenleistung lag unterhalb der Sättigung der Proben; sie wurde jeweils vor den Meßreihen experimentell ermittelt.

4.2. Die Meßzelle

Unmittelbare Voraussetzung für reproduzierbare Messungen der Linienbreiten von ESR-Spektren ist die Konstanthaltung aller geräteabhängigen Parameter. Neben der Modulationsamplitude und der eingestrahlten Mikrowellenleistung ist die Geometrie der Meßzelle von entscheidender Bedeutung.

In Abb. 3 ist die eigens konstruierte temperierbare Meßzelle in einem Querschnitt wiedergegeben. Sie wurde so ausgelegt, daß während der Versuchsreihen die zu vermessenden Lösungen ausgetauscht werden konnten, ohne die Einstellungen am ESR-Spektrometer zu verändern. Die radikalische Lösung befand sich in dem nach unten offenen Kapillarrohr aus Suprasil mit einem Innendurchmesser von ca. 0.6 mm.

Mit dieser Meßzelle konnten Linienbreiten von ca. $60 \cdot 10^{-4}$ mT noch reproduzierbar vermessen werden.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeitskonstanten wurde die Kapillare durch gasförmigen Stickstoff als Thermostatiermedium umspült. Der einstellbare Temperaturbereich lag je nach Lösungsmittel zwischen 203 K und 393 K. Eine exakte Messung der Temperatur erfolgte unmittelbar am Meßort über ein Thermoelement (Kupfer/Konstantan) mit einem Spannungsmeßgerät im Millivoltbereich. Auf diese Weise konnte die Reaktionstemperatur auf ca. 0.1 K genau bestimmt werden. Während der Meßreihen schwankten die Temperaturen um etwa 1 K.

Die Zelle ermöglichte das Einfüllen und Vermessen der Meßlösungen unter vollständigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.

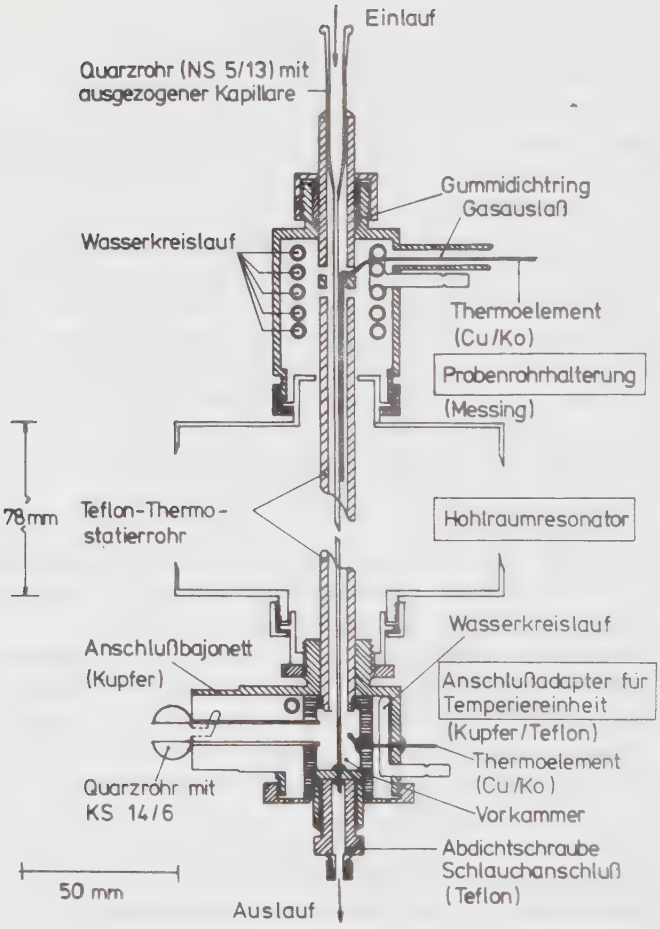


Abb. 3 Querschnitt durch die Meßzelle

4.3. Substanzen

Gemessen wurden die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten von 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan (TCNQ) bzw. Tetracyanoethylen (TCNE) mit ihren einfach geladenen Radikalanionen. Um Kationeffekte im Radikalspektrum zu vermeiden wurde Tetra-(n-Butyl)-ammonium als Gegenion gewählt.

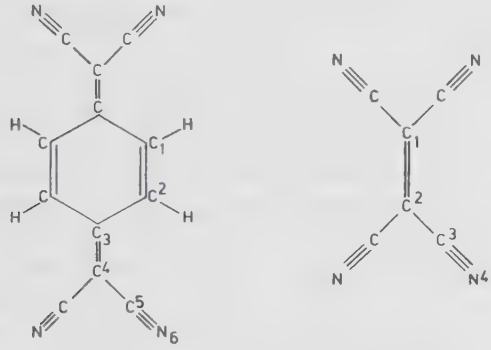


Abb. 4 Strukturformeln von TCNQ (links) und TCNE (rechts)
Die Numerierung der Atompositionen ist willkürlich

TCNQ wurde entsprechend einer Vorschrift von D. S. Acker und W. R. Hertler synthetisiert /21/. TCNE wurde von der Firma Fluka bezogen. Unmittelbar vor der Messung wurden beide Substanzen im Ölpumpenvakuum sublimiert. Die Darstellung von $(n\text{-But})_4N$ TCNQ geschah in Analogie zu /13/. Das Radikalsalz wurde zweimal aus Acetonitril umkristallisiert, im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter gereinigtem Stickstoff aufbewahrt. Ein Maß für die Reinheit der Verbindungen ist ihre Elementaranalyse (Tab. 2).

Tab. 2 Elementaranalyse von TCNQ, $(n\text{-But})_4N$ TCNQ und TCNE

	TCNQ		$(n\text{-But})_4N$ TCNQ		TCNE	
Element	theoret.	exp.	theoret.	exp.	theoret.	exp.
C	70.59 %	70.77 %	75.29 %	75.38 %	56.25 %	56.30 %
H	1.97 %	1.96 %	9.03 %	9.18 %	-	-
N	27.44 %	27.47 %	15.68 %	15.66 %	43.75 %	43.70 %
Molmasse	205.18 g/mol		462.77 g/mol		128.09 g/mol	

Die Radikalsalze des TCNE waren nur in Lösung stabil. Durch den äquimolaren Zusatz von $(n\text{-But})_4N$ I (Fa. Fluka, umkristallisiert aus Acetonitril) zu einer vorgegebenen Lösung von TCNE bildet sich entsprechend Reaktionsgleichung (49) quantitativ das Radikalsalz.

$$2\ \text{TCNE} + 2\ (n\text{-But})_4N\ \text{I} \longrightarrow 2\ (n\text{-But})_4N\ \text{TCNE} + \text{I}_2 \qquad (49)$$

Weiterer Zusatz von $(n\text{-But})_4N$ I zu den Radikallösungen veränderte ihre ESR-Spektren weder in der Form noch in der Amplitude. Die Radikalkonzentation blieb konstant.

Die Synthesevorschriften für die Cyanoverbindungen und ihre Radikale sind im Anhang A 4. bis A 6. zusammengefaßt.

4.4. Verwendete Lösungsmittel

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden in verschiedenen reinen Lösungsmitteln, in einem Lösungsmittelgemisch aus Dioxan und Propylencarbonat und in Lösungen aus Dimethylsulfoxid mit verschiedenen Konzentrationen

an Sucrose gemessen. Die Lösungsmittelgemische und die entsprechenden Messungen werden in Abschnitt 6. behandelt.

In Tab. 3 sind die verschiedenen reinen Lösungsmittel und einige ihrer physikalischen Eigenschaften aufgelistet. Alle Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 298 K.

Tab. 3 Verwendete Lösungsmittel und ihre physikalischen Eigenschaften (bei 298 K)

Nr.	Lösungsmittel	η /10^{-3}Ns/m^2 /a/	n_D^{25} /a/	ε /a/	χ	τ_D /ps	τ_L /ps /b/
1	Acetonitril	0.36	1.344	37.5	0.53	4.2 /118/	0.20
2	Propylencarbonat	2.60	1.421	65.1	0.48	34.2 /119,120/	2.60
3	Dimethylsulfoxid	2.12	1.478	48.9	0.44	19.6 /121/	2.40
4	Dimethoxyethan	0.46	1.380	7.0	0.39	3.2 /122/	0.86
5	Dichlormethan	0.43	1.425	8.9	0.38	4.0 /c/	0.90
6	Tetrahydrofuran	0.51	1.405	7.4	0.37	3.0 /123/	0.81
7	Chloroform	0.55	1.443	4.7	0.27	5.0 /124,125/	2.20
8	Brombenzol	1.06	1.571	5.4	0.22	10.8 /126,127/	4.86
9	Anisol	1.31	1.518	4.3	0.20	11.3 /128,129/	6.10
10	1,4-Dioxan	1.18	1.422	2.2	0.05	11.0 /c/	10.0

η = Viskositätskoeffizient, n_D^{25} = Brechungsindex, ε = Dielektzitätskonst. χ = Lösungsmittelparameter $[1/(n_D^{25})^2 - 1/\varepsilon]$, τ_D = Debye-Relaxationszeit, τ_L = longitudinale Relaxationszeit ($\tau_D \varepsilon_\infty/\varepsilon$)

/a/ Daten aus /112-117/, /b/ berechnet mit $\varepsilon_\infty = (n_D^{25})^2$ (für Propylencarbonat und Dimethylsulfoxid aus /37/), /c/ abgeschätzt aus Abb. 27 auf Seite 90.

Für die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität und des Solventparameters benötigt. Empirisch gelten für $\eta(T)$ und für $\gamma(T)$ die linearen Gleichungen /67,130/:

$$\ln \eta(T) = a / T - b$$
$$\gamma(T) = m \cdot T + n \qquad (50)$$

In Tab. 4 sind für einige Lösungsmittel die durch lineare Regression aus den Literaturdaten /112-116,131/ ermittelten Konstanten zusammengefaßt. Die Temperaturabhängigkeiten von n_D und ε sind in $\gamma(T)$ enthalten.

Tab. 4 Temperaturabhängigkeiten des Solventparameters $\gamma(T)$ und der Viskosität $\eta(T)$

Lösungsmittel	a / K	b	m / $10^{-4}K^{-1}$	n	Geltungsbereich (in K)
Acetonitril	812.4	3.795	2.942	0.442	243 ... 343
Propylencarbonat	1727.0	4.86	5.423	0.321	248 ... 383
Dimethylsulfoxid	1550.0	4.47	1.381	0.384	303 ... 423
Dimethoxyethan	895.1	3.78	-4.096	0.515	233 ... 358
Dichlormethan	830.1	3.663	-0.825	0.405	203 ... 308
Tetrahydrofuran	932.5	3.913	-2.110	0.435	223 ... 338
Chloroform	821.8	3.367	-3.789	0.381	228 ... 333
Brombenzol	1142.0	3.78	-2.17	0.281	253 ... 403
1,4-Dioxan	1470.4	4.789	1.35	0.0152	288 ... 368

Unmittelbar vor den Messungen wurden die Lösungsmittel nach dem in Anhang A.7. beschriebenen Verfahren gereinigt.

4.5. Die ESR-Spektren der Radikale

In Abb. 5 ist das ESR-Spektrum des Radikalanions $TCNQ^{\overline{\cdot}}$ in 10^{-4} molarer Acetonitril - Lösung ohne Austauschverbreiterung wiedergegeben. Das Spektrum besteht aus 45 gut aufgelösten Linien. Die Intensitäten der einzelnen Linien sind dem Strichspektrum in Abb. 6 zu entnehmen.

Aus dem ESR-Spektrum Abb. 5 wurden die Kopplungskonstanten ermittelt. Sie sind in Tab. 5 mit den Daten aus früheren Veröffentlichungen zusammengestellt.

Tab. 5 Kopplungskonstanten des Radikalanions $TCNQ^{\overline{\cdot}}$ in 10^{-1} mT

	diese Arbeit	Literatur
a(H)	1.45	1.44 /15/
a(N)	1.00	1.02 /15/
g-Wert		2.00263 /15/

Die Literaturdaten wurden an Li TCNQ in Tetrahydrofuran gemessen.

C^{13} -Kopplungen wurden hier nicht gemessen. Die natürliche Linienbreite, ermittelt aus dem ESR-Spektrum in Abb. 5, ist $65 \cdot 10^{-4}$ mT.

Zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten der Transferreaktion im Grenzfall des langsamen Austausches (entsprechend Gleichung (46) auf Seite 39) wurde die mittlere Linie verwendet. Ihr Abstand zu benachbarten Linien ist hinreichend groß, um noch Verbreiterungen bis ca. $400 \cdot 10^{-4}$ mT zu vermessen. Der Häufigkeitsfaktor $(1 - p_i)$ in Gleichung (46) kann aus den Linienintensitäten im Strichspektrum (Abb. 6)

ermittelt werden und ist 8.8 %.

Das ESR-Spektrum von $TCNE^{\bar{\cdot}}$ in Abb. 7 (10^{-4} M in Acetonitril) zeigt 9 Linien aufgrund der Hyperfeinwechselwirkungen der vier äquivalenten Stickstoffatome und zwei Linien durch C^{13}-Kopplungen (Linien 1 und 11). Die Intensitäten sind dem Strichspektrum in Abb. 8 zu entnehmen. Auch hier wurde die zentrale Linie mit einem Häufigkeitsfaktor von 23.5 % verwendet. Der Linienabstand ist ca. 0.15 mT (Tabelle 6); entsprechend groß ist der zugängliche Bereich für die Messung der Verbreiterungen.

Tab. 6 Kopplungskonstanten des Radikalanions $TCNE^{\bar{\cdot}}$ in 10^{-1} mT

	diese Arbeit	Literatur
a(N)	1.54	1.56 /14/
$a(C^{13}) = 6\ a(N)$	9.24	9.4 /14/
g-Wert		2.0026 /14/

Die Literaturwerte sind an Na TCNE in Tetrahydrofuran gemessen.

Die natürliche Linienbreite in Acetonitril ist hier $77 \cdot 10^{-4}$ mT.

Weder für $TCNQ^{\bar{\cdot}}$ noch für $TCNE^{\bar{\cdot}}$ war eine Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom verwendeten Lösungsmittel meßbar.

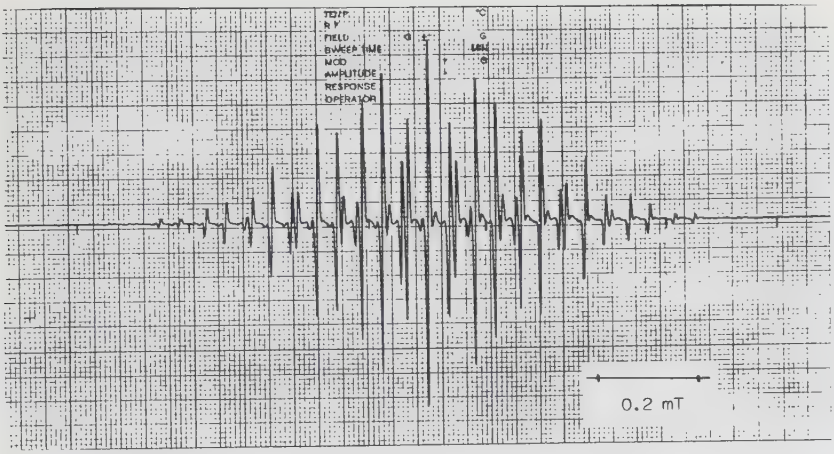


Abb. 5 ESR-Spektrum von $(n\text{-But})_4N$ TCNQ in Acetonitril

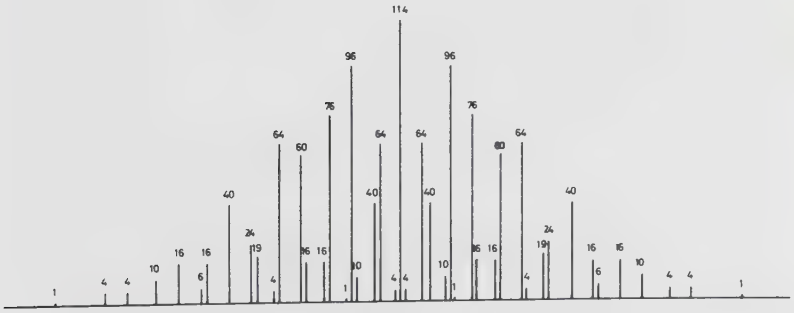


Abb. 6 Strichspektrum von $TCNQ^{\bar{\cdot}}$ mit Intensitäten

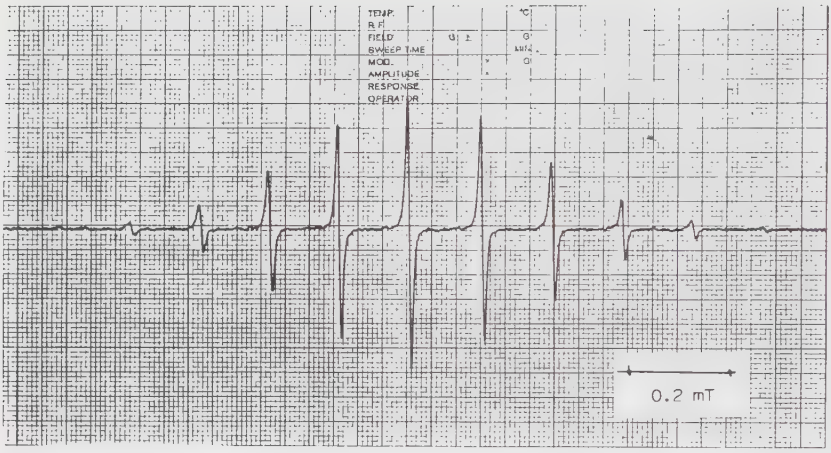


Abb. 7 ESR-Spektrum von $(n\text{-But})_4N$ TCNE in Acetonitril

Abb. 8 Strichspektrum von $TCNE^{\bullet-}$ mit Intensitäten

Die Linienform in beiden Systemen entspricht der einer Lorentz-Linie. Dies läßt sich durch eine Linienformanalyse entsprechend Gleichung (51) bestätigen /90/ (Abb. 9).

$$[(H - H_R)\, Y'_o / Y']^{1/2} = a + b\,(H - H_R)^2 \qquad (51)$$

Y'	Amplitude im ESR-Spektrum beim Feld H
Y'_o	maximale Amplitude
H_R	Resonanzfeldstärke der Linie
H	Feldstärke
a, b	Konstanten

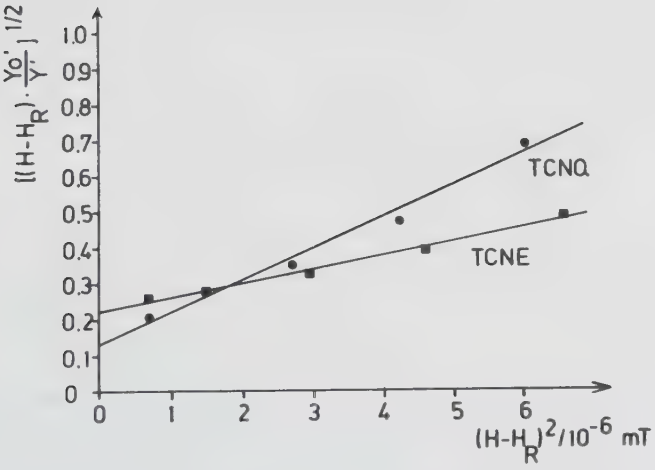


Abb. 9 Linienformanalyse für $TCNQ^{\bullet-}$(●) und $TCNE^{\bullet-}$(■) (jeweils die mittleren Linien)

5. Meßergebnisse in reinen Lösungsmitteln

Die Konzentration der Radikale war bei der Vermessung der Geschwindigkeitskonstanten in den verschiedenen Lösungsmitteln $1 \cdot 10^{-4}$ M. Zu den Radikallösungen wurde unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit Neutralsubstanz in verschiedener Menge zugegeben. Für das System $TCNQ/TCNQ^{\bar{\cdot}}$ war je nach verwendetem Lösungsmittel die Konzentration an Neutralsubstanz im Bereich bis ca. $5 \cdot 10^{-3}$ M, für das System $TCNE/TCNE^{\bar{\cdot}}$ bis ca. $1 \cdot 10^{-2}$ M.

Der Einfluß einer Veränderung der Neutralsubstanzkonzentration auf das ESR-Spektrum des Radikals ist am Beispiel $TCNQ/TCNQ^{\bar{\cdot}}$ in Abb. 10 verdeutlicht. Man erkennt die Verringerung der Auflösung aufgrund der Austauschverbreiterung. Bei Konzentrationen ab ca. $5 \cdot 10^{-3}$ M befindet man sich bereits im Bereich des 'mittleren Austauschfalles' (vgl. Abschnitt 3.3. auf Seite 37).

5.1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante am Beispiel Acetonitril

Die Auftragung der gemessenen ESR-Linienbreite der zentralen Linie im ESR-Spektrum gegen die Konzentration an Neutralsubstanz resultiert entspechend Gleichung (46) (Seite 39) in einer Geraden, aus deren Steigung die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} errechnet werden kann. Die Genauigkeit des Meßverfahrens ist an der geringen Abweichung der Meßpunkte von der durch lineare Regression ermittelten besten Geraden durch die Punkte zu sehen. Als Beispiele seien hier die Messungen in Acetonitril für die Systeme $TCNQ/TCNQ^{\bar{\cdot}}$ und $TCNE/TCNE^{\bar{\cdot}}$ angeführt (Abb. 11).

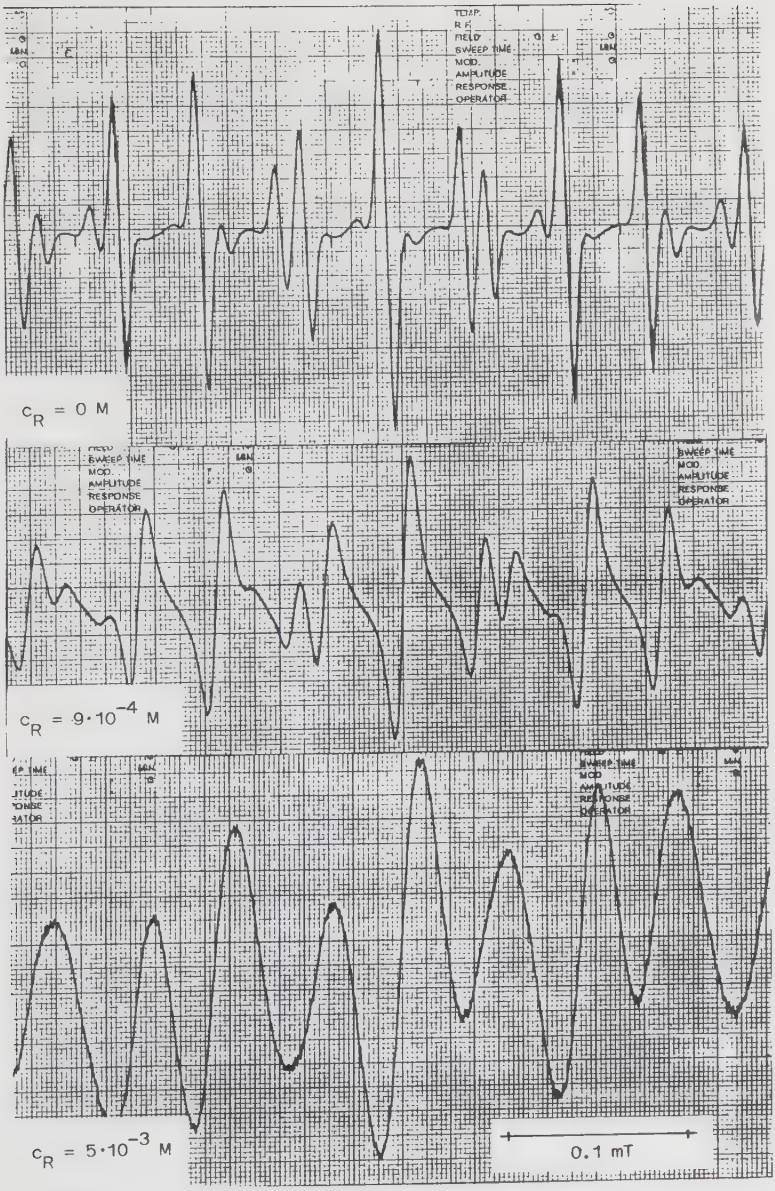


Abb. 10

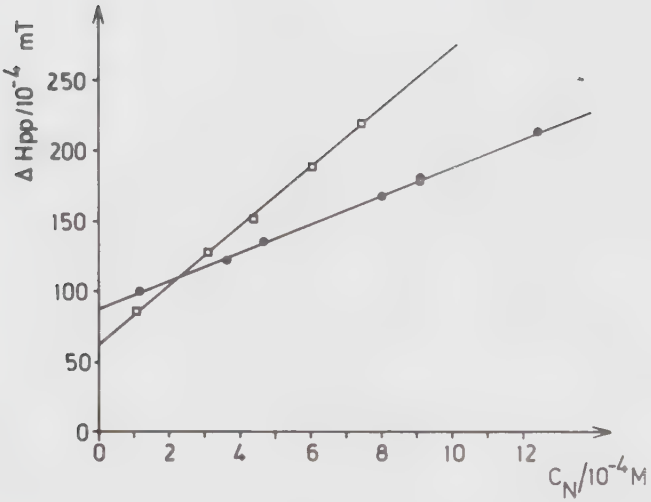


Abb. 11 ESR-Linienbreite als Funktion der Konzentration an Neutralsubstanz in Acetonitril
(□ ≙ TCNQ/TCNQ$^{\cdot}$, ● ≙ TCNE/TCNE $^{\cdot}$)

5.2. Die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenaustauschreaktion für verschiedene Lösungsmittel (298 K)

In Tab. 7 sind die entsprechend Abb. 11 und Gleichung (46) (Seite 39) ermittelten Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten (k_{obs}), die Diffusionsgeschwindigkeiten nach Gleichung (47) (k_{diff}) und die entsprechend Gleichung (48) korrigierten Konstanten (k_{ET}) in den verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur zusammengefaßt. Bereits von anderen Autoren veröffentlichte Daten sind zum Vergleich angegeben. Die maximale Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten liegt

unter 5 %; die in dieser Arbeit ermittelten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Tab. 7 Geschwindigkeitskonstanten für die Systeme TCNQ/$TCNQ^{\bar{}}$ und TCNE/$TCNE^{\bar{}}$ in verschiedenen reinen Lösungsmitteln (298 K) (Angaben in Einheiten von 10^8 $M^{-1}s^{-1}$)

		TCNQ/$TCNQ^{\bar{}}$			TCNE/$TCNE^{\bar{}}$		
Lösungsmittel Nr.	k_{diff}	k_{obs}	Lit.	k_{ET}	k_{obs}	Lit.	k_{ET}
1	191	37.9	33 /30/ 39 /28/	47.3	22.3	22 /29/	25.3
2	26	5.2		6.5	3.4		4.0
3	31	5.5	8 /28/	6.7	-		-
4	145	-		-	4.1	3 /29/	4.2
5	157	27.4		33.2	32.2		40.1
6	129	17.8	16 /28/	20.6	5.7		6.0
7	120	16.1		18.6	29.8		39.7
8	62	8.2		9.4	16.0		21.6
9	50	-		-	2.7		2.9
10	56	5.7		6.3	3.5		3.7

Die Numerierung der Lösungsmittel entspricht der in Tab. 3 (auf Seite 47). Fehlergrenze: ca. ± 5%.

In Acetonitril, in Tetrahydrofuran und in 1,4-Dioxan wurden die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten mit verschiedenen Konzentrationen an $(n\text{-But})_4N\ ClO_4$ (als Leitsalz) untersucht. Es konnte bei Leitsalzkonzentrationen bis zu etwa $1 \cdot 10^{-2}$ M in keinem der Lösungsmittel ein Leitsalzeffekt auf die Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} (bzw. k_{ET}) beobachtet werden.

5.3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Lösungsmittelparameter χ

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} der Elektronenaustauschreaktion sind entsprechend der Theorie der Elektronenübertragung (Kap. 2) abhängig von den dielektrischen Eigenschaften der Lösungsmittel in Gestalt des Lösungsmittelparameters χ. Im Folgenden werden mit den Meßwerten die verschiedenen Theorien überprüft.

5.3.1 Korrelation nach Marcus und Sutin

Nach der quasiklassischen Theorie von Marcus und Sutin (vgl. Abschnitt 2.3. Seite 12 und 2.4.1 Seite 18) sollte die logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanen gegen den Lösungsmittelparameter innerhalb der Meßfehler in einer Geraden resultieren, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie der Lösungsmittelreorganisation und aus deren Achsenabschnitt bei bekanntem präexponentiellem Faktor die Aktivierungsenergie der Bindungsreorganisation ermittelt werden kann (vgl. /65,67,130/).

Wie aus Abb. 12 und Abb. 13 zu ersehen wird weder für $TCNQ/TCNQ^{\bar{}}$, noch für $TCNE/TCNE^{\bar{}}$ eine entsprechende Korrelation gefunden.

Die eingezeichneten Kreise für die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten geben den maximalen Fehler wieder.

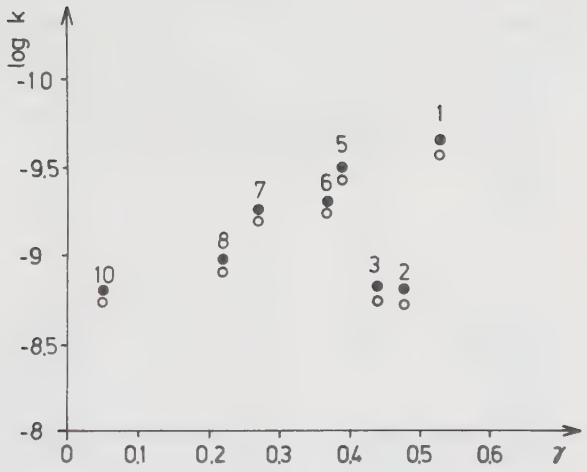


Abb. 12 Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Lösungsmittelparameter Y für TCNQ
(o $\hat{=}$ k_{obs}, ● $\hat{=}$ k_{ET} , Numerierung Tab. 3, S. 47)

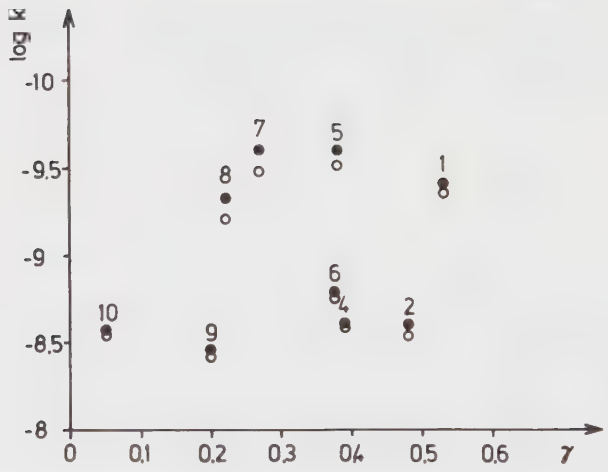


Abb. 13 Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Lösungsmittelparameter γ für TCNE
(o $\hat{=}$ k_{obs}, • $\hat{=}$ k_{ET} , Numerierung Tab. 3, S. 47)

5.3.2. Viskositätsabhängiger präexponentieller Faktor /vgl. 33/

Neben dem Lösungsmittelparameter können auch die dynamischen Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle eine Reaktion beeinflussen (vgl. Abschnitt 2.4.2. Seite 20). Die Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle kann in erster Näherung durch den makroskopisch gemessenen Viskositätskoeffizienten ausgedrückt werden. In Abb. 14 und Abb. 15 wird obige Überlegung durch die lineare logarithmische Abhängigkeit von k / k_{diff} bzw. $k\,\eta$ vom Parameter γ bestätigt.

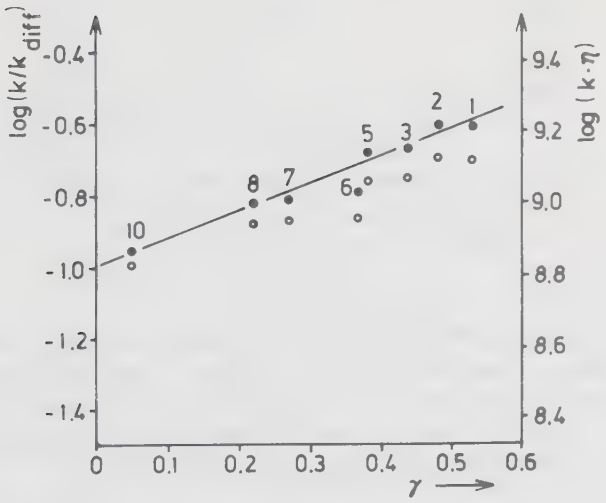


Abb. 14 Viskositätsabhängiger präexponentieller Faktor bei TCNQ/TCNQ$^{\ominus}$ (o $\hat{=}$ k_{obs}, • $\hat{=}$ k_{ET})
(Numerierung siehe Tab. 3, S. 47)

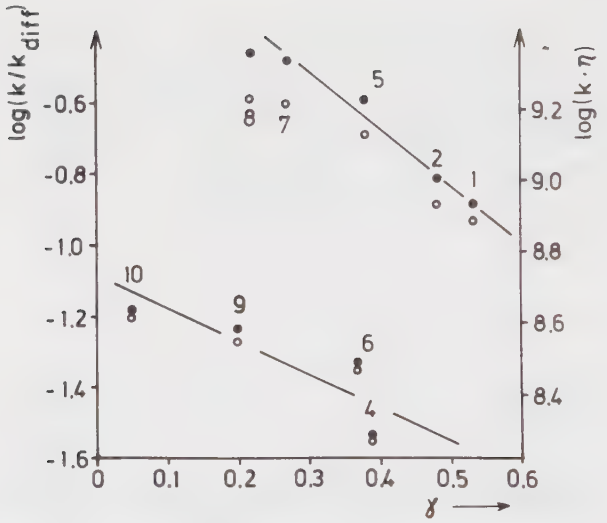


Abb. 15 Viskositätsabhängiger präexponentieller Faktor bei TCNE/TCNE$^{\bullet-}$ (o $\widehat{=}$ k_{obs}, • $\widehat{=}$ k_{ET})
(Numerierung siehe Tab. 3, S. 47)

Im System TCNE/TCNE$^{\bullet-}$ verteilen sich die Meßpunkte auf zwei Geraden. Die untere Gerade gibt das Reaktionsverhalten in den Lösungsmitteln mit mindestens einer Ethergruppierung wieder. Das Verhalten läßt sich durch eine nur für diese Lösungsmittel zusätzliche Aktivierungsenergie erklären und wird noch zu diskutieren sein.

5.3.3. Dielektrische Relaxation im präexponentiellen Faktor

Auf molekularer Ebene drückt sich die Dynamik der Lösungsmittelmoleküle in der dielektrischen Relaxationszeit aus /79,132/. Der Logarithmus des Produktes der Geschwindigkeitskonstanten und der Debye'schen dielektrischen Relaxationszeiten τ_D bzw. der longitudinalen Relaxationszeiten τ_L (Tab. 3 Seite 47) korreliert für TCNQ und TCNE in allen Lösungsmitteln linear mit dem Lösungsmittelparameter γ.

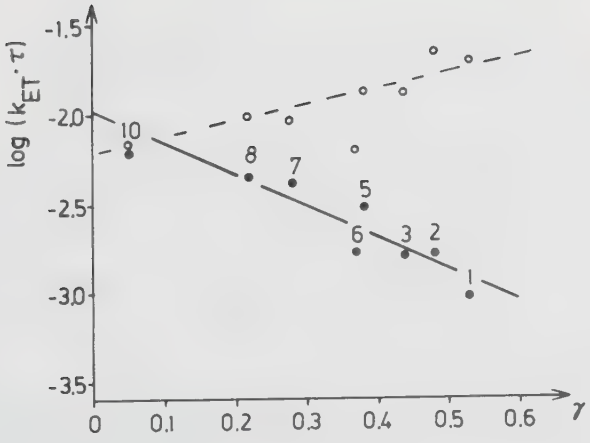


Abb. 16 Relaxationsabhängiger präexponentieller Faktor bei TCNQ/TCNQ$^-$ (o $\hat{=}$ $k_{ET}\tau_D$, • $\hat{=}$ $k_{ET}\tau_L$)
(Numerierung siehe Tab. 3, S.47)

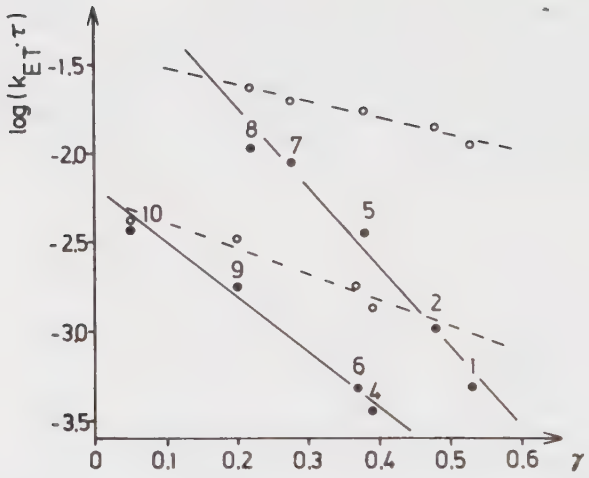


Abb. 17 Relaxationsabhängiger präexponentieller Faktor bei TCNE/TCNE$^{\bar{}}$ (o $\widehat{=}$ $k_{ET}\tau_D$, • $\widehat{=}$ $k_{ET}\tau_L$)
(Numerierung siehe Tab. 3, S.47)

Auch hier wird das bereits in Abb. 15 aufgefallene Verhalten der etherischen Lösungsmittel für TCNE beobachtet.

Die Auftragungen in Abb. 12 bis Abb. 17 verdeutlichen, daß im Gegensatz zu der quasi-klassischen Theorie der Elektronenübertragung für die Systeme TCNQ/TCNQ$^{\bar{}}$ und TCNE/TCNE$^{\bar{}}$ im präexponentiellen Faktor die Lösungsmitteldynamik berücksichtigt werden muß. Beim System TCNE/TCNE$^{\bar{}}$ tritt in allen grafischen Darstellungen bei etherischen Lösungsmitteln eine Verlangsamung der Reaktion auf.

5.4. Aktivierungsgrößen

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Aktivierungsgrößen nach Arrhenius (Gleichung (52)) und nach Eyring (Gleichung (53)) bestimmt.

$$k_{ET} = A \exp(-E_a / R T) \quad (52)$$

A präexponentieller Faktor nach Arrhenius
E_a Aktivierungsenergie nach Arrhenius

$$k_{ET} = (k_b T / h) \exp(\Delta S^{\ddagger} / R) \exp(\Delta H^{\ddagger} / R T) \quad (53)$$

$\Delta S^{\ddagger}$ Eyring-Aktivierungsentropie
$\Delta H^{\ddagger}$ Eyring-Aktivierungsenthalpie

Bei einem gegebenen Verhältnis an Radikal- und Neutralsubstanzkonzentration wurde temperaturabhängig die ESR-Linienbreite gemessen und nach Gleichung (46) (Seite 39) die Geschwindigkeitskonstante $k_{obs}(T)$ bestimmt. $k_{obs}(T)$ wurde für die jeweilige Temperatur entsprechend Gleichung (48) (Seite 41) diffusionskorrigiert.

In Tab. 8 und Tab. 9 sind die aus den Temperatrabhängigkeiten der korrigierten Geschwindigkeitskonstanten $k_{ET}(T)$ ermittelten Aktivierungsparameter zusammengefaßt. Für jedes Lösungsmittel ist der vermessene Temperaturbereich angegeben.

Tab. 8 Aktivierungsgrößen für $TCNQ/TCNQ^{\bullet-}$ in verschiedenen reinen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Nr.	Bereich (in K)	E_a kJ/mol	ln A	$\Delta H^{\ddagger}$ kJ/mol	$\Delta S^{\ddagger}$ J/mol K
Acetonitril	1	243 ... 343	11.8	27	9.4	- 27
Propylencarbonat	2	248 ... 383	19.9	28	17.3	- 18
Dichlormethan	5	203 ... 308	12.0	27	9.9	- 28
Tetrahydrofuran	6	223 ... 338	13.6	27	11.1	- 29
Chloroform	7	228 ... 333	12.6	27	10.3	- 32
Brombenzol	8	253 ... 393	15.7	27	13.1	- 26
1,4-Dioxan	10	288 ... 363	19.3	28	16.5	- 19

Fehlerbereiche: ca. 10% in E_a und $\Delta H^{\ddagger}$; ca. 30% in ln A und $\Delta S^{\ddagger}$

Tab. 9 Aktivierungsgrößen für $TCNE/TCNE^{\bullet-}$ in verschiedenen reinen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Nr.	Bereich (in K)	E_a kJ/mol	ln A	$\Delta H^{\ddagger}$ kJ/mol	$\Delta S^{\ddagger}$ J/mol K
Acetonitril	1	243 ... 343	11.4	26	8.9	- 36
Propylencarbonat	2	248 ... 383	17.8	27	15.3	- 31
Dimethoxyethan	4	223 ... 358	22.5	29	19.9	- 13
Dichlormethan	5	203 ... 308	11.4	27	9.2	- 28
Tetrahydrofuran	6	223 ... 338	23.5	30	21.0	- 7
Chloroform	7	228 ... 333	10.4	26	8.0	- 35
Brombenzol	8	253 ... 393	12.7	27	10.1	- 32
1,4-Dioxan	10	288 ... 363	25.0	30	22.4	- 6

Fehlerbereiche: ca. 10% in E_a und $\Delta H^{\ddagger}$; ca. 30% in ln A und $\Delta S^{\ddagger}$

Wegen fehlender Aktivierungsdaten für die Relaxationzeiten τ_D bzw. τ_L, welche bei einer Beeinflussung der Reaktion durch die Lösungsmittelrelaxation neben den Reorganisationsenergien (vgl. Abschnitt 2.3. Seite 12) mit in den oben gemessenen Aktivierungsgrößen enthalten sind, konnten die Daten in Tabelle 8 bzw. Tabelle 9 nicht weiter ausgewertet werden.

5.5. Diskussion

In Abschnitt 2.4.2. (Seite 20) wurde ein Ausdruck für einen von der Lösungsmittelbeweglichkeit abhängigen präexponentiellen Faktor berechnet. Entsprechend Gleichung (32) (Seite 27) sollte der präexponentielle Faktor umgekehrt proportional der longitudinalen Relaxationszeit (τ_L) und proportional der Quadratwurzel aus der äußeren Reorganisationsenergie $\lambda_o(T)$, berechnet nach Gleichung (13)(Seite 17), sein. Voraussetzung ist die Gültigkeit der Ungleichung (38) (Seite 31) für das betrachtete System. Bei Gültigkeit dieser Bedingung muß also für eine gegebene Temperatur wegen $\lambda_o \sim \gamma$ die Größe log ($k_{ET} \tau_L / \gamma^{1/2}$) proportional γ sein.

Die grafischen Darstellungen der Meßwerte k_{ET} entsprechend einer Linearisierung von Gleichung (32) mit γ sind in Abb. 18 und Abb. 19 zu sehen. Die Meßpunkte korrelieren bei diesen Darstellungen wesentlich besser mit γ, als bei den früheren Versuchen mit log ($k_{ET} \eta$), log ($k_{ET} \tau_D$) oder log ($k_{ET} \tau_L$) (vgl. Abb. 12 bis Abb. 17).

Eine Überprüfung der Ungleichung (38) ist möglich, sobald die Reorganisationsenergien λ_i und λ_o aus den grafischen Darstellungen Abb. 18 und Abb. 19 bestimmt sind.

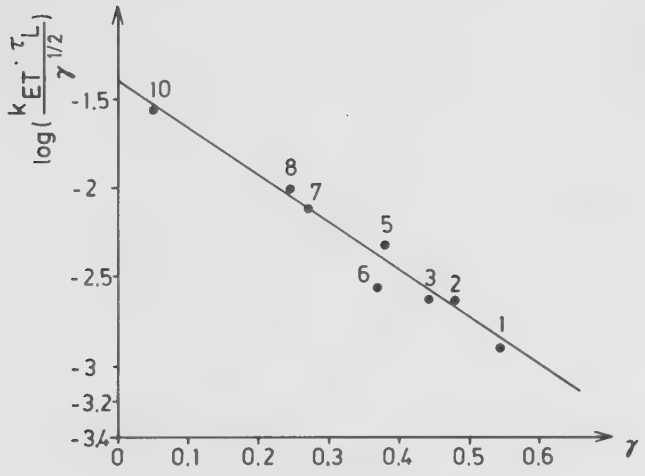


Abb. 18 Korrelation entsprechend Gleichung (32) (Seite 27) für TCNQ/TCNQ$^{\bar{}}$
(Numerierung siehe Tab. 3, Seite 57)

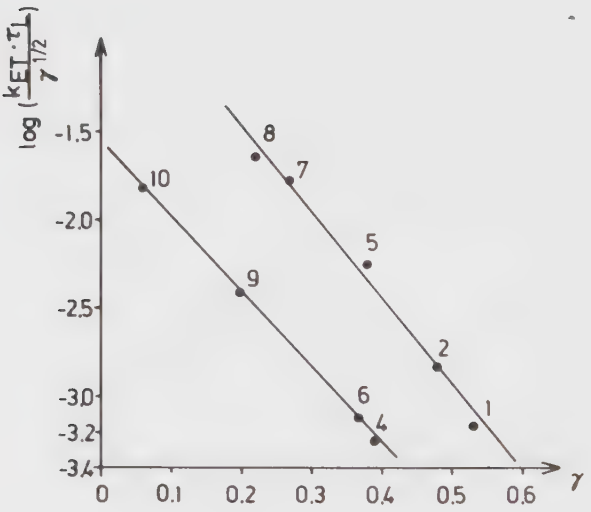


Abb. 19 Korrelation entsprechend Gleichung (32) (Seite 27) für TCNE/TCNE$^{\tau}$
(Numerierung siehe Tab. 3, Seite 57)

5.5.1. Die äußere Reorganisationsenergie λ_o(298 K)

Aus den Steigungen der Regressionsgeraden in Abb. 14 bis Abb. 19 können für TCNQ/TCNQ$^{\bar{}}$ und TCNE/TCNE$^{\bar{}}$ lösungsmittelunabhängige Abstandsparameter g($\bar{r}$,d) berechnet werden (Tab. 10), mit denen man entsprechend Gleichung (13) (Seite 17) die äußeren Reorganisationsenergien λ_o (298K) in den verschiedenen Lösungsmitteln erhält (Tab. 11 und 12).

Tab. 10 Abstandsparameter g($\bar{r}$,d) für TCNQ/TCNQ$^{\bar{}}$ und TCNE/TCNE$^{\bar{}}$ (in Einheiten von 10^8 m^{-1})

graf. Darstellung	Abbildung	TCNQ/TCNQ$^{\bar{}}$	TCNE/TCNE$^{\bar{}}$
log ($k_{ET}\eta$) vs. χ	14, 15	-1.19	2.35
			2.03 (e)
log ($k_{ET}\tau_D$) vs. χ	16, 17	-1.80	1.40
			2.28 (e)
log ($k_{ET}\tau_L$) vs. χ	16, 17	2.83	7.05
			5.00 (e)
log ($k_{ET}\tau_L$ / $\chi^{1/2}$) vs. χ	18, 19	4.35	8.04
			7.00 (e)

Die mit (e) gekennzeichneten Werte sind für die etherischen Lösungsmittel gültig.

Tab. 11 λ_o(298 K) (in kJ/mol) für $TCNQ/TCNQ^-$

Lösungsmittel	Aufgetragen gegen den Lösungsmittelparameter γ: $\log(k_{ET}\eta)$ Abb. 14	$\log(k_{ET}\tau_D)$ Abb. 16	$\log(k_{ET}\tau_L)$ Abb. 16	$\log(k_{ET}\tilde{\tau}_L/\gamma^{1/2})$ Abb. 18
Acetonitril	- 8.8	-13.3	20.8	32.0
Propylencarbonat	- 7.9	-12.0	18.9	29.0
Dimethylsulfoxid	- 7.3	-11.0	17.3	26.6
Dichlormethan	- 6.3	- 9.5	14.9	23.0
Tetrahydrofuran	- 6.1	- 9.3	14.6	22.4
Chloroform	- 4.5	- 6.8	10.6	16.3
Brombenzol	- 3.6	- 5.5	8.6	13.3
1,4-Dioxan	- 0.83	- 1.3	2.0	3.0

Tab. 12 λ_o(298 K) (in kJ/mol) für $TCNE/TCNE^-$

Lösungsmittel	Aufgetragen gegen den Lösungsmittelparameter γ: $\log(k_{ET}\eta)$ Abb. 15	$\log(k_{ET}\tau_D)$ Abb. 17	$\log(k_{ET}\tau_L)$ Abb. 17	$\log(k_{ET}\tilde{\tau}_L/\gamma^{1/2})$ Abb. 19
Acetonitril	17.3	10.3	51.9	59.2
Propylencarbonat	15.7	9.3	47.0	53.6
Dimethoxyethan	11.0	12.4	27.1	37.9
Dichlormethan	12.4	7.4	37.2	42.5
Tetrahydrofuran	10.4	11.7	25.7	36.0
Chloroform	8.8	5.3	26.5	30.2
Brombenzol	7.2	4.3	21.6	24.6
Anisol	5.6	6.3	13.9	19.5
1,4-Dioxan	1.4	1.6	3.5	4.9

Die negativen Reorganisationsenergien im System TCNQ/TCNQ$^{\mp}$ in Tab. 11 (negativer Abstandsparameter in Tab. 10) lassen sich mit einem Reaktionsabstand d erklären, der kleiner ist, als der mittlere Radius $\overline{r}$ der Moleküle (vgl. Gleichungen (13) und (14) Seite 17). Für organische Moleküle mit ellipsoider Geometrie ist dies durchaus möglich. In Abb. 20 ist für TCNQ/TCNQ$^{\mp}$ und TCNE/TCNE$^{\mp}$ die geometrische Anordnung der miteinander reagierenden Moleküle im Übergangszustand vorgeschlagen /33,132/.

Abb. 20 Geometrische Anordnung der Reaktanden im Übergangszustand für TCNQ und TCNE

5.5.2. Der Reaktionsabstand d

Die Ellipsoide sind in Abb. 21 und Abb. 22 in Projektionen entlang der kleinsten Halbachse (c) dargestellt. Die Atomabstände sind kristallografischen Untersuchungen entnommen; für die räumliche Ausdehnung der Atome sind deren van der Waals-Radien angenommen. Die Halbachsen a und b sind durch die einschließenden flächenkleinsten Ellipsen in den Abbildungen bestimmt und die Halbachse c ist bei beiden Verbindungen der halben Dicke eines konjugierten π-Systems gleichgesetzt /133/. In Tab. 13 sind die Halbachsen, die mit Gleichung (14) (Seite 17) berechneten mittleren Radien $\overline{r}$ und die Reaktionsabstände d aus den Abstandsparametern in Tab. 10 aufgelistet.

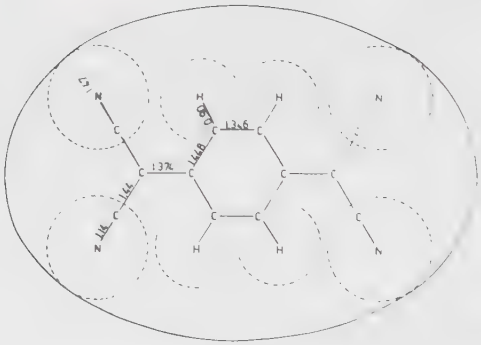


Abb. 21 TCNQ, Projektion entlang der Halbachse c
Atomabstände aus /134/

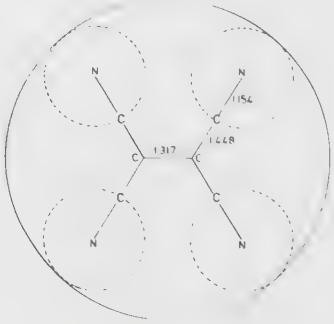


Abb. 22 TCNE, Projektion entlang der Halbachse c
Atomabstände aus /135/

In bezug auf die Molekülgeometrie wird zwischen Neutralsubstanz und Radikal nicht unterschieden.

Tab. 13 Halbachsen der Ellipsoide (a, b, c), mittlere Radien ($\bar{r}$) und Reaktionsabstände (d) (nach Gleichung (14) bzw. (13) Seite 17) (in Einheiten von pm). Der aus dem Molekulargewicht und der Dichte (= 1 g/cm^3) abgeschätzte Radius r_K für kugelförmige Teilchen ist zum Vergleich angegeben.

		r_K	$\bar{r}$	d aus der logar. Auftragung von ($k_{ET}\eta$) gegen	($k_{ET}\tau_D$)	($k_{ET}\tau_L$)	($k_{ET}\tau_L/\gamma^{1/2}$)
TCNQ	a = 694	430	440	420	410	500	540
	b = 485						
	c = 170						
TCNE	a = 385	370	370	330	320	400	410
	b = 385	etherisch:		330	330	370	400
	c = 170						

Bei den beiden Verbindungen sind alle ermittelten Reaktionsabstände kleiner, als die zweifachen Halbachsen a bzw. b. Die miteinander reagierenden Moleküle können sich demnach nur über ihr π-System einander genähert haben. Die Anordnung ist in Abb. 20 bereits dargestellt worden. In den Kristallstrukturen der Verbindungen TCNQ und TCNE findet man eine ähnliche Geometrie. Die Moleküle sind stapelförmig übereinander gelagert. Im Kristallverband ist der Abstand (Mittelpunkt zu Mittelpunkt) zweier TCNQ-Moleküle 450 pm /134/ und der zweier TCNE-Moleküle ist 370 pm /136/.

5.5.3. Die innere Reorganisationsenergie λ_i(298 K)

Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Lösungsmittelparameter entsprechend dem Ansatz Gleichung (32) (Seite 27), dargestellt in Abb. 18 und Abb. 19, ist der präexponentielle Faktor bekannt. Mit den in Tab. 11 und Tab. 12 enthaltenen äußeren Reorganisationsenergien können die experimentellen inneren Reorganisationsenergien bestimmt werden.

5.5.3.1. λ_i(298 K) aus den Messungen

Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} der Elektronenübertragung ist durch Gleichung (4) (Seite 11) mit A(T) in Gleichung (32) gegeben. Will man mit den experimentellen äußeren Reorganisationsenergien aus Tab. 11 und Tab. 12 die experimentellen inneren Reorganisationsenergien berechnen, so muß die Assoziationskonstante K_a (Gleichung (18) Seite 19) bekannt sein. Ihr Wert ist davon abhängig, welchen Radius man für die reaktive Zone annimmt. Zur Berechnung wird der Radius der reaktiven Zone gleich dem doppelten mittleren Molekülradius angesetzt; die Dicke der reaktiven Zone wird allgemein als 80 pm angenommen /56/.

Tab. 14 Assoziationskonstanten K_a und Radius der reaktiven Zone r_K

	r_K / pm	K_a / l/mol
TCNQ	880	0.47
TCNE	740	0.33

Tab. 15 enthält die mit den Werten der äußeren Reorganisationsenergien (Tab. 11 und Tab. 12 über log ($k_{ET}\tau_L / \gamma^{1/2}$) vs. γ) und obigen Assoziationskonstanten berechneten präexponentiellen Faktoren (Gleichung (32) Seite 27). Die Energien der inneren Reorganisation λ_i (298 K) sind aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 7, Seite 57) und den präexponentiellen Faktoren berechnet.

Bei den etherischen Lösungsmitteln im System TCNE/TCNE$^{\cdot-}$ muß eine zusätzliche Aktivierung (E_e) in Rechnung gestellt werden. Die Zusatzenergie E_e kann man sich durch spezifische Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der etherischen Sauerstoffe mit dem elektronenverarmten (die vier CN-Gruppen ziehen Elektronen) π-System der C-C-Doppelbindung erklären. Durch diese Wechselwirkung entsteht ein den Epoxiden vergleichbarer Komplex aus Ethern und TCNE, gerade dort, wo nach dem Übergangszustand in Abb. 20 sich die miteinander reagierenden TCNE-Moleküle aneinander lagern müssen. Die Energie E_e ist in der Größenordnung mit van der Waals-Energien vergleichbar. Vor einer Elektronenübertragungsreaktion müssen die Ether von ihrer Position verschoben werden, um das π-System für den Reaktionspartner frei zu machen: erst dann kann ein geeigneter Übergangszustand eingenommen werden (vgl. Abb. 20). Die für die Entfernung der etherischen Lösungsmittelmoleküle benötigten Energien werden aus dem Geradenabstand in Abb. 19 (Seite 70) gewonnen.

Tab. 15 Präexponentielle Faktoren A (298 K), Enregien E_e und innere Reorganisationsenergien λ_i (298 K)

	TCNQ/TCNQ$^{\bar{}}$		TCNE/TCNE$^{\bar{}}$		
Lösungsmittel	$10^{10}\frac{A}{l/mol\ s}$	$\frac{\lambda_i}{kJ/mol}$	$10^{10}\frac{A}{l/mol\ s}$	$\frac{E_e}{kJ/mol}$	$\frac{\lambda_i}{kJ/mol}$
Acetonitril	119	22.8	114		1.4
Propylencarbonat	8.69	19.5	8.35		-0.7
Dimethylsulfoxid	9.01	22.0	-		-
Dimethoxyethan	-	-	21.2	4.8	4.6
Dichlormethan	22.4	18.7	21.5		-3.0
Tetrahydrofuran	24.5	25.0	22.0	4.8	3.3
Chloroform	7.70	20.6	7.41		-1.2
Brombenzol	3.15	21.5	3.03		1.6
Anisol	-	-	2.15	5.4	1.6
1,4-Dioxan	0.726	21.2	0.657	5.7	0.8
Mittelwert		21.4			0.9
aus Abb. 18 und Abb. 19 über die Achsenabschnitte bestimmt:					
		20.8			0.5

Die experimentellen λ_i (298 K) sind für TCNQ in allen Lösungsmitteln in guter Übereinstimmung, auch mit dem aus dem Achsenabschnitt in Abb. 18 berechneten Wert. Bei TCNE ist die Übereinstimmung nicht entsprechend gut. Die Größenordnung ist in allen Lösungsmitteln vergleichbar und klein. Die Rechnung liefert in einigen Lösungsmitteln negative λ_i-Werte. Bei den niedrigen Werten wirkt sich hier der Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten in der gleichen Größenordnung aus.

5.5.3.2. Theoretische Berechnung von λ_i(298 K)

Die theoretische Berechnung der inneren Reorganisationsenergien geschieht nach den in Abschnitt 2.3.1 (Seite 14) geschilderten Verfahren.

In Tab. 16 bis Tab. 21 sind die nach Hückel-MO-Rechnungen, aus den IR-Daten und aus Raman-Daten berechneten Werte bei vollständiger Anregung aller Valenzschwingungen verglichen. Zusätzlich sind die Kraftkonstanten, die Bindungsordnungen aus Hückel-MO-Berechnungen, die Bindungslängenänderungen und die IR-Daten der Valenzschwingungen angegeben. λ_i^{∞} wird mit den Bindungskraftkonstanten und den Bindungslängenänderungen nach Gleichung (7) (Seite 14) berechnet.

Die Numerierung der Atompositionen bezieht sich auf Abb. 4 (S. 45).

Tab. 16 λ_i^{∞} über Hückel-MO-Berechnungen für TCNQ/TCNQ$^{\bar{}}$ (N = Bindungsordnungen, f = Kraftkonstanten, q = Bindungsabstände)

Bindung	N(R)	q(R)	f(R)	N(R$^{\bar{}}$)	q(R$^{\bar{}}$)	f(R$^{\bar{}}$)
		pm	10^2 N/m		pm	10^2 N/m
	/136/	/a/	/b/	/136/	/a/	/b/
1 - 2	1.88874	137.46	8.27	1.79438	139.30	7.72
2 - 3	1.34658	149.15	5.33	1.46100	146.44	5.91
3 - 4	1.81176	138.96	7.82	1.63632	141.98	6.88
4 - 5	1.26854	151.10	4.94	1.33118	149.53	5.25
5 - 6	2.95824	114.32	18.80	2.92478	114.71	18.50

Berechnete Reorganisationsenergie: 25.0 kJ/mol

/a/ berechnet mit N nach Gleichung (10) (Seite 15)
/b/ berechnet mit N und q nach Gleichung (11) (Seite 15)

Tab. 17 λ_i^{∞} über Hückel-MO-Berechnungen für TCNE/TCNE$^{\bar{}}$ (N = Bindungsordnungen, f = Kraftkonstanten, q = Bindungsabstände)

Bindung	N(R)	q(R) / pm	f(R) / 10^2 N/m	N(R$^{\bar{}}$)	q(R$^{\bar{}}$) / pm	f(R$^{\bar{}}$) / 10^2 N/m
	/137/	/a/	/b/	/137/	/a/	/b/
1 - 2	1.76	140	7.53	1.58	144	6.53
2 - 3	1.35	149	5.34	1.46	146	5.90
3 - 4	2.87	115	18.00	2.79	116	17.30

Berechnete Reorganisationsenergie: 18.7 kJ/mol

/a/ berechnet mit N nach Gleichung (10) (Seite 15)
/b/ berechnet mit N und q nach Gleichung (11) (Seite 15)

Tab. 18 λ_i^{∞} aus den IR-Spektren für TCNQ/TCNQ$^{\bar{}}$ ($\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der Valenzschwingung, $\bar{\nu}_i$ = Mittelwerte aller Frequenzen; die Bindungssabstände q wurden Tab. 16 entnommen)

Bindung	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	f(R) / 10^2 N/m	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	f(R$^{\bar{}}$) / 10^2 N/m
		/a/		/a/
1 - 2	1800	11.47	1885	10.05
2 - 3	1440	7.34	1500	7.96
3 - 4	1535	8.34	1590	8.95
4 - 5	1400	6.94	1460	7.54
5 - 6	2222	18.79	2160	17.79
$\bar{\nu}_i$	$5.0 \cdot 10^{13}$ s^{-1}		$5.1 \cdot 10^{13}$ s^{-1}	

Berechnete Reorganisationsenergie: 32.1 kJ/mol
/a/ berechnet mit $\tilde{\nu}$ nach Gleichung (12) (Seite 16)

Tab. 19 λ_i^{∞} aus den IR-Spektren für TCNE/$TCNE^{\bar{\cdot}}$ ($\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der Valenzschwingung, $\bar{\nu}_i$ = Mittelwerte aller Frequenzen; die Bindungssabstände q wurden Tab. 17 entnommen)

Bindung	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	f(R) / 10^2 N/m /a/	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	$f(R^{\bar{\cdot}})$ / 10^2 N/m /a/
1 - 2	1390	6.84	1370	6.64
2 - 3	1150	4.68	1187	4.99
3 - 4	2235	19.00	2196	18.35
$\bar{\nu}_i$	$5.0 \cdot 10^{13}$ s^{-1}		$5.0 \cdot 10^{13}$ s^{-1}	

Berechnete Reorganisationsenergie: 17.4 kJ/mol

/a/ berechnet mit $\tilde{\nu}$ nach Gleichung (12) (Seite 16)

Tab. 20 λ_i^{∞} aus Raman-Daten für TCNQ/$TCNQ^{\bar{\cdot}}$

Bindung	f (R) / 10^2 N/m /136/	$f(R^{\bar{\cdot}})$ / 10^2 N/m /136/	Δq / pm /a/
1 - 2	10.307	9.764	2.6
2 - 3	7.344	7.930	2.2
3 - 4	9.897	8.872	2.7
4 - 5	6.948	7.192	2.6
5 - 6	18.212	17.889	0.8

Berechnete Reorganisationsenergie: 39.6 kJ/mol

/a/ Die Bindungslängenänderungen sind aus der Differenz der Bindungslängen im Kristallzustand für TCNQ /134/ und $TCNQ^{\bar{\cdot}}$ /138/ berechnet.

Tab. 21 λ_i^{∞} aus Raman-Daten für TCNE/$TCNE^{\bar{}}$

Bindung	f (R) 10^2 N/m /139/	f ($R^{\bar{}}$) 10^2 N/m /139/	Δq pm /a/
1 - 2	6.59	4.54	3.8
2 - 3	5.32	5.68	2.6
3 - 4	17.04	16.34	0.9

Berechnete Reorganisationsenergie : 16.9 kJ/mol

/a/ Werte berechnet aus den Bindungslängen in Tab. 17

5.5.3.3. Vergleich der theoretischen und experimentellen inneren Reorganisationsenergien (298 K)

Zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten müssen die theoretisch berechneten Werte entsprechend Gleichung (8) (Seite 14) auf eine Temperatur von 298 K korrigiert werden. Abb. 23 zeigt für die in Tab. 16 bis Tab. 21 berechneten λ_i^{∞}-Werte das Temperaturverhalten.

In Tab. 22 sind die theoretischen λ_i (298 K) mit den experimentellen Werten (Tab.15, Seite 78) verglichen. Die experimentellen Werte in Tab. 22 schwanken in einem Bereich von 6 bis 8 kJ/mol. Innerhalb dieser Fehlerbreite sind die theoretisch aus Raman-Daten berechneten Werte (Tab. 20 und Tab. 21) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die innere Reorganisationsenergie für TCNE ist in ihrer Größe vergleichbar mit der oben angegebenen Streuung in den experimentellen Werten.

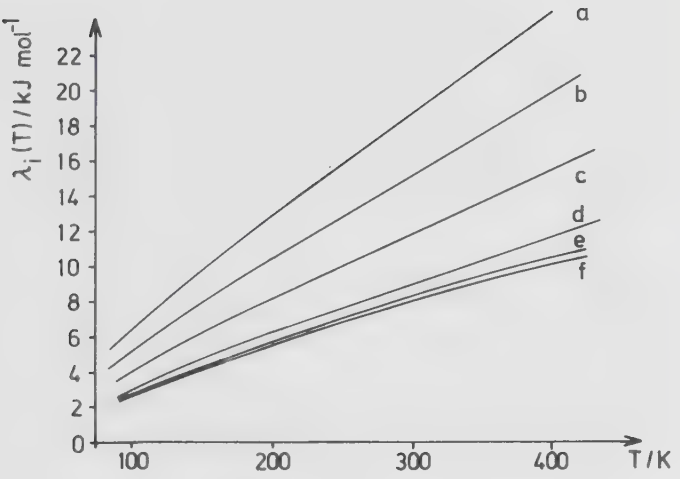


Abb. 23 Temperaturverhalten von λ_i (a: Tab. 20, b: Tab. 18, c: Tab. 16 und d: Tab. 17, e: Tab. 19, f: Tab. 21)

Tab. 22 Vergleich der theoretischen λ_i (298 K) mit dem Experiment (Einheiten von kJ/mol)

	experimentell	Hückel-MO (Tab. 16, 17)	IR-Daten (Tab. 18, 19)	Raman-Daten (Tab. 20, 21)
TCNQ	18.7 .. 25.0	12.0	15.4	19.0
TCNE	-3.0 .. +4.6	9.0	8.3	8.1

5.5.4. Vergleich theoretisch berechneter Geschwindigkeitskonstanten mit den experimentellen Werten

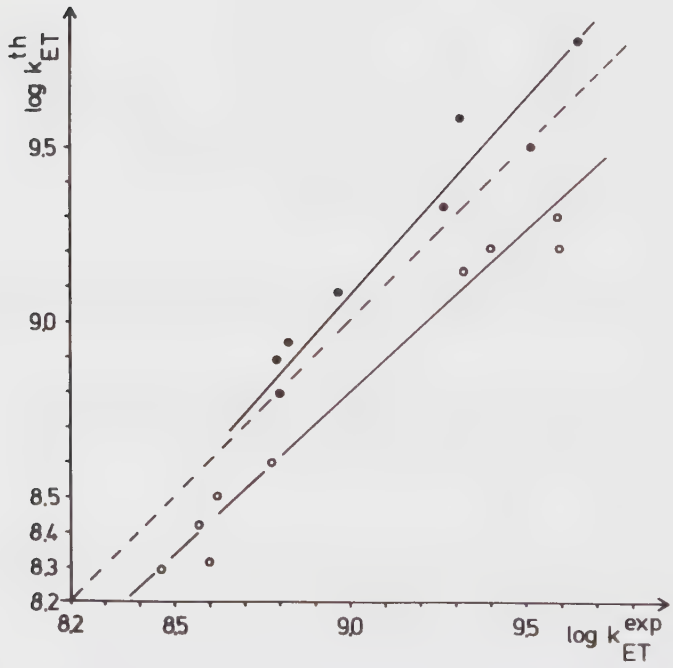


Abb. 24 Vergleich theoretisch berechneter Geschwindigkeitskonstanten mit den experimentellen Werten
(o = TCNE, ● = TCNQ)

In Abb. 24 sind theoretisch berechnete Geschwindigkeitskonstanten (k_{ET}^{th}) mit experimentellen Geschwindigkeitskonstanten (k_{ET}^{exp}) verglichen. Für die Berechnungen wurden die auf Raumtemperatur korrigierten, aus Raman-Daten gewonnenen inneren Reorganisationsenergien (Tab. 22, letzte Spalte), verwendet. Für die äußeren Reorganisationsenergien wurden, als einzige experimentelle Größen, die experimentellen Werte für λ_o(298 K) (letzte Spalten in Tab. 11 und 12, Seite 72) verwendet. Die Assoziationskonstanten sind aus Tab. 14, Seite 76. Die Zusatzenergie E_e bei den etherischen Lösungsmitteln im System TCNE/$TCNE^{\bar{\cdot}}$ wurde zu 5.2 kJ/mol angenommen.

Die Abweichung der Punkte in der Darstellung von der idealen Geraden (gestrichelt) ist für beide Verbindungen gering. Bei TCNE/$TCNE^{\bar{\cdot}}$ sind die Punkte nach unten verschoben, d. h. der präexponentielle Faktor ist zu klein, was auf eine zu kleine Assoziationskonstante schließen läßt. Die zu große Steigung der Gerade durch die Punkte für TCNQ/$TCNQ^{\bar{\cdot}}$ ist auf eine zu niedrig angesetzte innere Reorganisationsenergie zurückzuführen.

6. Messungen in Lösungsmittelgemischen (298 K)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in einer Versuchsreihe der Einfluß einer Veränderung der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten (ε) bei nahezu konstanter Brechzahl (n_D^{25}) auf die Elektronenaustauschreaktion von TCNQ/$TCNQ^{\mp}$ in Lösungsmittelgemischen aus Dioxan und Propylencarbonat verschiedener Zusammensetzung untersucht. In einer weiteren Versuchsreihe wurde, wiederum am System TCNQ/$TCNQ^{\mp}$, die makroskopische Viskosität von Dimethylsulfoxid durch Zusatz von Zucker (Sucrose) beeinflußt. In Analogie zu /41/ sollte die Beeinflussung der Austauschreaktion beobachtet werden.

Beide Versuchsreihen wurden bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt; die Messungen und die Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten aus den ESR-Linienbreiten geschahen entsprechend den Abschnitten 4. (Seite 42) und 5.1 (Seite 54). Die Lösungsmittel wurden gründlich von Wasser und Sauerstoff gereinigt (vgl. Anhang A. 7.) und unmittelbar vor den Messungen unter Schutzgas (N_2) destilliert. Die Messungen der physikalischen Eigenschaften der Gemische, wie Viskositäten, Dielektrizitätskonstanten und Brechungsindizes sind in den Abschnitten A. 1., A. 2. und A. 3. beschrieben.

6.1. Lösungsmittelgemisch aus Dioxan und Propylencarbonat

Durch Zugabe von Propylencarbonat verschiedener Menge zu Dioxan wurden die Dielektrizitätskonstanten und Viskositäten der Mischungen verändert. Die Brechzahl (n_D^{25}) bleibt dabei nahezu konstant: n_D^{25} von Dioxan ist 1.422 und n_D^{25} von Propylencarbonat ist 1.421 (vgl. Tab. 3 Seite 47), sodaß für die Gemische ein Mittelwert von n_D^{25} = 1.4215 angenommen werden kann. In den Abbildungen 25 und 26 sind die Abhängigkeiten

der Dielektrizitätskonstanten ε und des Brechzahlquadrates $(n_D^{25})^2 = \varepsilon_\infty$ bzw. des Lösungsmittelparameters γ vom Molenbruch x_{PC} grafisch dargestellt.

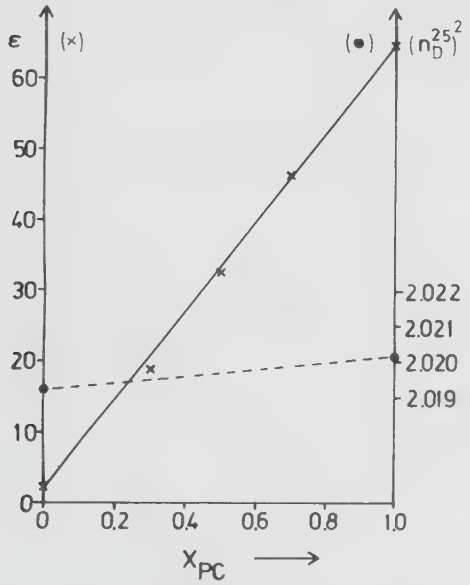


Abb. 25 Dielektrizitätskonstante (ε) und Quadrat des Brechungsindex $(n_D^{25})^2$ als Funktion von x_{PC}

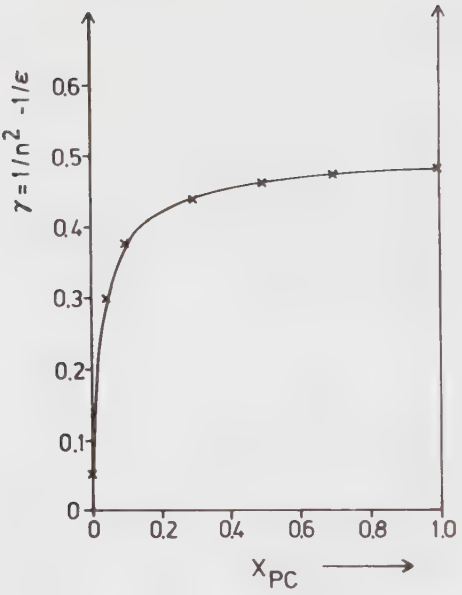


Abb. 26 Lösungsmittelparameter γ als Funktion des Molenbruches x_{PC}

Die Debye-Relaxationszeit τ_D für die Gemische wurde grafisch anhand der für alle Lösungsmittel in Tab. 3 (Seite 47) befriedigend gültigen Abhängigkeit der experimentellen τ_D-Werte von den Lösungsmittelviskositäten in Abbildung 27 ermittelt. Die longitudinalen Relaxationszeiten konnten dann über $\tau_L = (n_D^{25})^2 \tau_D / \varepsilon$ berechnet werden. In Tab. 23 sind die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Propylencarbonat/Dioxan-Gemische zusammengefaßt.

Der nach dem oben geschilderten Verfahren bestimmte Wert für τ_L des reinen Propylencarbonats ($x_{PC} = 1$) ist im Vergleich zu dem Literaturwert (Tab. 3) um den Faktor 2.4 zu klein. Da schlecht abgeschätzt werden kann, inwieweit sich diese Abweichung auf τ_L-Werte von Gemischen mit Molenbrüchen < 1.0 auswirkt, ist in Tab. 23 für Molenbrüche $0.3 \leq x_{PC} < 1.0$ zusätzlich der Wert von τ_L für reines Propylencarbonat ($x_{PC} = 1$) angegeben. Die beiden τ_L-Werte für gegebene Zuammensetzung x_{PC} und die mit ihnen berechneten Daten können dann als maximale Streuung angesehen werden.

Tab. 23 Lösungsmittelgemische aus Propylencarbonat und Dioxan und ihre physikalischen Eigenschaften (bei 298 K)

x_{PC}	η /10^{-3} Ns/m^2	ε	γ	τ_D /ps	τ_L /ps	
0.00	1.18	2.2	0.05	11	10	
0.05	1.21	5.2	0.30	12	4.3	
0.10	1.24	8.4	0.38	13	2.9	
0.30	1.40	18.6	0.44	16	1.4	2.6
0.50	1.66	32.6	0.465	22	1.0	2.6
0.70	1.95	46.6	0.474	25	1.0	2.6
1.00	2.53	65.1	0.48	34	1.1	2.6

x_{PC} = Molenbruch an Propylencarbonat.

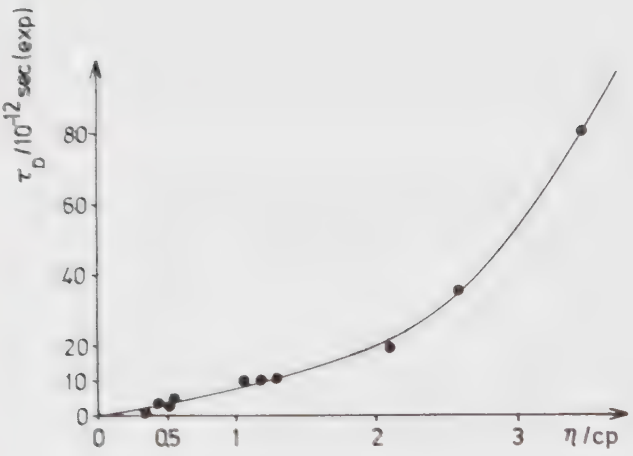


Abb. 27 Abhängigkeit der Debye-Relaxationszeit τ_D von der Viskosität η (Daten aus Tab. 3 Seite 47) (HMPT: $= 3.47 \cdot 10^{-3}$ Ns/m^2, τ_D = 80 ps /136/)

6.1.1. Meßergebnisse in Propylencarbonat/Dioxan

In Tabelle 24 sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{obs}, neben den Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten (berechnet nach Gleichung (47), Seite 40) und den korrigierten Geschwindigkeitskonstanten

k_{ET} (Gleichung (48)) für verschiedene Molenbrüche x_{PC} zusammengestellt. Die Äbhängigkeit von k_{obs} und k_{ET} von x_{PC} und die grafische Darstellung der Meßwerte k_{ET} entsprechend einer Linearisierung von Gleichung (32) (Seite 27) sind in Abb. 28 bzw. Abb. 29 zu sehen. Die Größe der Kreise repräsentiert dabei den Fehler von ± 5 % in den Geschwindigkeitskonstanten.

Tab. 24 Geschwindigkeitskonstanten in verschiedenen Gemischen aus Propylencarbonat und Dioxan (in $10^8\ M^{-1}s^{-1}$)

x_{PC}	k_{diff}	k_{obs}	k_{ET}
0.00	56	5.7	6.3
0.05	54	6.5	7.4
0.10	53	6.4	7.3
0.30	47	6.8	8.0
0.50	40	7.1	8.6
		6.9	8.3
0.70	34	6.3	7.7
		6.4	7.9
1.00	26	5.2	6.5

Meßfehler: ± 5 %.

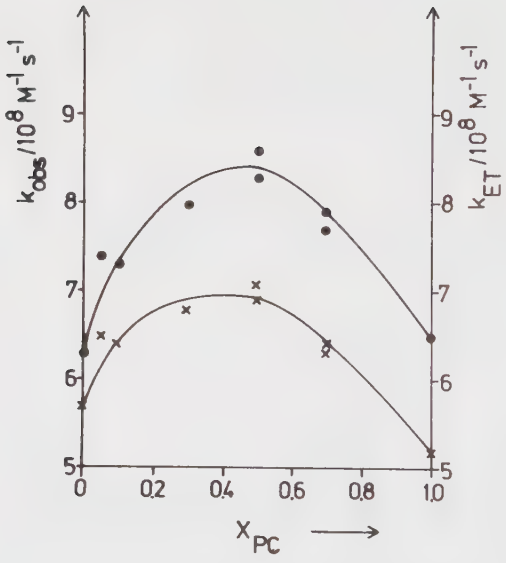


Abb. 28 k_{obs} (×) und k_{ET} (●) als Funktion von x_{PC}

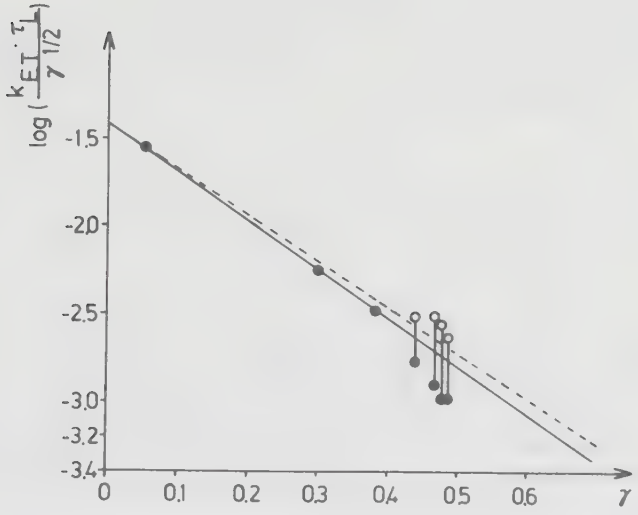


Abb. 29 Korrelation entsprechen Gleichung (32) (S. 27)
(o : τ_L = 2.6 ps)

In Abb. 29 wurde zusätzlich die Regressionsgerade aus den Messungen zum Elektronenaustausch von TCNQ/$TCNQ^{\bar{}}$ in verschiedenen reinen Lösungsmitteln (vgl. Abb. 18, Seite 69) aufgenommen (gestrichelte Linie).

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß auch bei den Mischungen aus Dioxan und Propylencarbonat der Ansatz in Gleichung (32) gültig bleibt, und die Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstante durch die

Lösungsmittelrelaxation beeinflußt ist. Die Regressionsgerade für die Gemische (durchgezogene Linie) und für reine Lösungsmittel (gestrichelt) sind innerhalb der Fehlergrenze identisch. Trotz der zunächst ungewöhnlich erscheinenden Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Molenbruch x_{PC} (Abb. 28) korrelieren die Meßergebnisse nach Gleichung (32) mit χ.

6.1.2. Abstandsparameter $g(\bar{r},d)$, innere und äußere Reorganisationsenergien

Der Abstandsparameter $g(\bar{r},d)$ und damit der Reaktionsabstand und die äußeren Reorganisationsenergien können aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet werden. In Analogie zu Abschnitt 5.5.3. (Seite 76) wird die experimentelle innere Reorganisationsenergie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 25 aufgelistet. Der mittlere Molekülradius $\bar{r}$ und die Assoziationskonstante K_a für TCNQ sind Tab. 13 und Tab. 14 entnommen (auf Seite 75 bzw. 76).

Die experimentellen λ_i(298 K) sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten in Tab. 15 (Seite 78) und den theoretisch aus Moleküldaten berechneten Werten für λ_i(298 K) in Tab. 22 (Seite 83); der Abstandparameter und der daraus ermittelte Reaktionsabstand sind vergleichbar mit den entsprechend ermittelten Werten in Tab. 10 (Seite 71) und Tab. 13 (Seite 75).

Tab. 25 Abstandsparameter $g(\bar{r},d)$, Reaktionsabstand (d), äußere Reorganisationsenergien λ_o(298 K) und innere Reorganisationsenergien λ_i (298 K) aus den Messungen in Propylencarbonat/Dioxan

$g(\bar{r},d) = 4.5 \cdot 10^8\ m^{-1}$ d = 550 pm

x_{PC}	λ_o / kJ/mol	λ_i / kJ/mol	
0.00	3.1	21.3	
0.05	18.8	20.4	
0.10	23.8	20.8	
0.30	27.5	22.9	18.7 /a/
0.50	29.1	22.9	16.8 /a/
0.70	29.6	25.7	17.2 /a/
1.00	30.0	27.2	18.7 /a/
Mittelwert aus allen λ_i:		21.1	

/a/ Berechnungen mit τ_L = 2.6 ps

6.2. Lösungsmittelgemisch aus Dimethylsulfoxid und Sucrose

Die für den Elektronenaustausch wichtigen physikalischen Eigenschaften der Lösungen von Sucrose verschiedener Konzentrationen c_S in Dimethylsulfoxid sind in Tab. 26 aufgelistet. Abb. 30 ist eine grafische Darstellung der physikalischen Größen als Funktion der Sucrosekonzentration.

Tab. 26 Physikalische Eigenschaften der Dimethylsulfoxid-Sucrose-lösungen

	Konzentration an Sucrose (c_S / M)	η /10^{-3} Ns/m^2	ε	n_D^{25}	$\hat{\gamma}$
	0	2.17	48.9	1.4793	0.446
	0.10	2.66	49.6	1.4816	0.436
	0.25	3.91	51.4	1.4852	0.434
	0.50	7.66	52.0	1.4900	0.431
/a/	0.63	11.30	52.5	1.4926	0.429
	0.84	22.20	53.0	1.4965	0.428
/a/	0.89	27.50	53.2	1.4976	0.427

/a/ Diese Werte wurden aus der grafischen Darstellung Abb. 30 gewonnen.

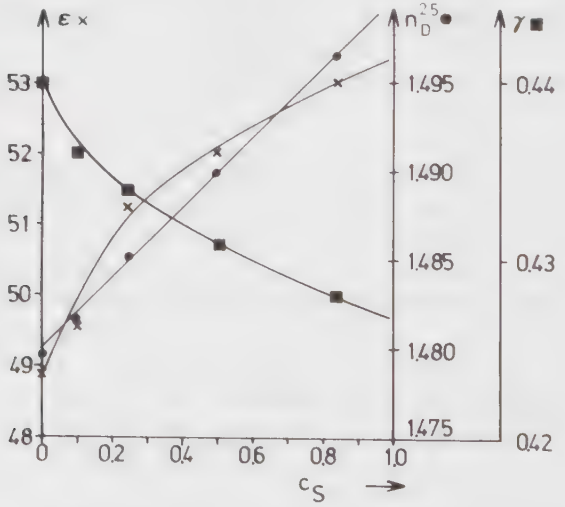


Abb. 30 Abhängigkeit der wichtigen physikalischen Eigenschaften von der Konzentration c_S an Sucrose.

Der Solventparameter χ ist über den vermessenen Konzentrationsbereich nahezu konstant.

Die aus der ESR-Linienverbreiterung gemessenen Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten k_{obs}, die Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten k_{diff} und die korrigierten Konstanten k_{ET} sind in Tab. 27 zusammengestellt. Bei hohen Konzentrationen an Sucrose sind k_{diff} und k_{obs} vergleichbar. Die Korrektur entsprechend Gleichung (48) (Seite 41) wird dadurch sehr empfindlich auf kleine Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten. Der Meßfehler in k_{obs} ist 5 %; der Fehler in k_{diff} ist in der Tabelle angegeben. Für k_{ET} kann man dann die maximal zu erwartenden Fehler ausrechnen. Sie sind auch in der Tabelle angegeben.

Tab. 27 Die Geschwindigkeitskonstanten in den Lösungen Sucrose/Dimethylsulfoxid ($10^8\ M^{-1}s^{-1}$)

Konzentration an Sucrose (c_S / M)	k_{obs}	k_{diff}	k_{ET}
0	5.5	(31.0 ± 0.3)	(6.7 ± 0.5)
0.10	5.1	(23.9 ± 0.3)	(6.5 ± 0.5)
0.25	4.6	(17.3 ± 0.5)	(6.3 ± 0.6)
0.50	3.2	(8.7 ± 0.4)	(5.1 ± 0.6)
0.63	2.3	(5.7 ± 0.4)	(3.9 ± 0.6)
0.84	-	-	-
0.89	1.5	(2.4 ± 0.2)	(4.5 ± 1.5)

Fehler in k_{obs} : ± 5 %.

Eine Bestimmung der Relaxationszeit τ_D in Analogie zu Abschnitt 6.1 aus Abb. 27 ist wegen der sehr hohen Viskosität bei Sucrosekonzentra-

tionen > 0.5 M nicht möglich: Bei Viskositäten über 5 cP nimmt die Debye-Relaxationszeit zu stark zu und es fehlt an experimentellen dielektrischen Relaxationszeiten für Lösungsmittel so hoher Viskosität.

Tab. 26 und Tab. 27 ist zu entnehmen, daß zwar die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{obs} mit zunehmender Viskosität der Lösung stark abnimmt. Nach der Korrektur der Meßwerte für die Diffusion, allerdings, ist der Effekt für k_{ET} nicht mehr ausgeprägt; die Abweichungen in k_{ET} liegen nicht wesentlich über der Fehlergrenze. - Eine Proportionalität zwischen korrigierter Konstante k_{ET} und der durch Sucrose veränderten Lösungsmittelviskosität, wie er in /41/ für das $Fe(CN)_6^{3-}$ bzw. das Ferrocen in elektrochemischen Untersuchungen gefunden wurde, ist bei der Homogenreaktion von TCNQ nicht meßbar. Die zunehmende Sucrosekonzentration in der Lösung scheint also hier keinen Einfluß auf die Elementarschritte der Elektronentransferreaktion zu haben, d. h. Precursor- und Successorkomplex in Gleichung (1) (Seite 10) sind nur durch Dimethylsulfoxid solvatisiert, und nur dessen Relaxationszeit τ_L beeinflußt die Reaktion.

Die geringe Abnahme von k_{ET} in Tab. 27 mit zunehmender Vikosität könnte ein Effekt sein der auf Rotation der solvatisierten Reaktanden im Medium der Viskosität η zurückzuführen ist: Um die geometrische Anordnung Abb. 20 (Seite 73) für den aktivierten Komplex einzunehmen, müssen die aneinanderdiffundierten Reaktionspartner noch Rotationen ausführen, die wiederum eine Funktion der Viskosität des Mediums sind /11,12/. Dieser Umstand kann in einem Wahrscheinlichkeitsfaktor $p < 1$ ausgedrückt werden, der die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante in Tab. 27 mit zunehmender Viskosität geringfügig erniedrigt /140/. Die nach Gleichung (48) (Seite 41) korrigierten Konstanten k_{ET} würden dadurch für größere Viskositäten geringfügig größer und k_{ET} würde innerhalb der Fehlergrenze konstant bleiben.

7. Schlußbetrachtung

Die Abhängigkeit der homogenen Elektronenaustauschgeschwindigkeitskonstanten der Verbindungen TCNQ und TCNE vom Lösungsmittelparameter läßt sich am geeignetsten unter Annahme eines von der longitudinalen Relaxationszeit der Lösungsmittel abhängigen präexponentiellen Faktors deuten. Unter dieser Voraussetzung sind die Reorganisationsenergien in der Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante (Gleichung (4) Seite 11 mit A(T) nach Gleichung (32) (Seite 27)) und die Reaktionsabstände experimentell aus den Geschwindigkeitskonstanten zugänglich. Theoretische Werte sind einzig die Assoziationskonstanten, die aus Modellen für die Molekülgeometrie erhalten wurden. In Abb. 24 (Seite 84) sind theoretisch berechnete Geschwindigkeitskonstanten (k_{ET}^{th}) und experimentelle Geschwindigkeitskonstanten (k_{ET}^{exp}) verglichen (in die 'theoretisch' berechneten Werte geht, über Gleichung 13 (Seite 17), der experimentell bestimmte Reaktionsabstand d ein). Die Korrelation ist beeindruckend.

Die Existenz eines von der Lösungsmittelrelaxation abhängigen präexponentiellen Faktors wurde in neuerer Zeit vorwiegend in elektrochemischen Arbeiten diskutiert. Von A. Kapturkiewicz, M. Opałło und B. Behr /35-37/ und von Weaver und Gennett /38,39/ wurden lineare Zusammenhänge von Geschwindigkeitskonstanten und inverser Relaxationszeit (logarithmische Darstellung) gefunden, allerdings nur in einem sehr engen γ-Bereich ($0.53 \geq \gamma \geq 0.37$). Ein Einfluß der äußeren Reorganisation im präexponentiellen Faktor, wie er in Gleichung (32) (Seite 27) postuliert wird, kann in solch engen γ-Bereichen nur schwer entdeckt werden.

Ein Einfluß der Lösungsmittelrelaxation auf die Elektronenübertragung kann nicht allgemein gefordert werden. Selbst bei homogenen Übertragungsreaktionen zwischen geometrisch dem TCNQ ähnlichen Verbindungen, wie Paraphenylendiaminderivaten, deren Geschwindigkeitskonstanten in

vergleichbarer Größenordnung sind, mußte ein lösungsmittelunabhängiger präexponentieller Faktor angesetzt werden /65, 67, 130, 132/.

Bei der theoretischen Berechnung des präexponentiellen Faktors unter Berücksichtigung der longitudinalen Lösungsmittelrelaxation (vgl. Kap. 2.4.2. Seite 20) wurde Ungleichung (38) als grobes Entscheidungskriterium für den Einfluß der Lösungsmitteldynamik auf die Elektronenübertragungsreaktion angegeben. In Abb. 31 ist die Ungleichung (38) für die Systeme TCNQ/$TCNQ^{\mp}$, TCNE/$TCNE^{\mp}$ und TMPPD/$TMPPD^{+}$ (TMPPD = N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin) in den verschiedenen Lösungsmitteln in Form eines Balkendiagramms dargestellt. Es ist zu beachten, daß für TMPPD/$TMPPD^{+}$ der Lösungsmittelparameter γ im Bereich von $0.53 \geq \gamma \geq 0.27$ liegt.

Die durchgezogenen Linien sind mit den experimentellen λ_i(298 K) gerechnet, die gestrichelten Linien mit den theoretischen λ_i^{∞} aus Raman-Daten (Tab. 20 und 21 Seite 81). Zur Berechnung wurden für λ_i bei TCNE 0.9 kJ/mol (a) bzw. 16.9 kJ/mol (b), für TCNQ 21.4 kJ/mol (c) bzw. 39.6 kJ/mol (e) und für TMPPD 22.6 kJ/mol (d) bzw. 47.1 kJ/mol (theoretische Werte für λ_i(297 K) und λ_i^{∞}/132/) angenommen. Die mittlere Frequenz der Valenzschwingungen ist $5 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$ (vgl. /132/, Tab. 18 und Tab. 19 Seite 80).

Ein Relaxationseinfluß sollte dann meßbar sein, wenn sich in der logarithmischen Darstellung bei gegebenem λ_i positive Ordinatenwerte ergeben. Wie aus Abb. 31 zu entnehmen ist das bei TCNQ und TCNE der Fall. Wird λ_i(298 K) benutzt, so sagt die Theorie für die drei Substanzen (TCNE, TCNQ und TMPPD) gleiches Verhalten voraus, was allerdings experimentell keineswegs bestätigt werden konnte /68, 67, 130, 132/. Mit λ_i^{∞} ist die Ungleichung (38) für TMPPD nicht im damit vermessen γ-Bereich erfüllt; TCNQ sollte dann allerdings nur teilweise Relaxationseinfluß in den Geschwindigkeitskonstanten zeigen. TCNE erfüllt in jedem Fall die Ungleichung.

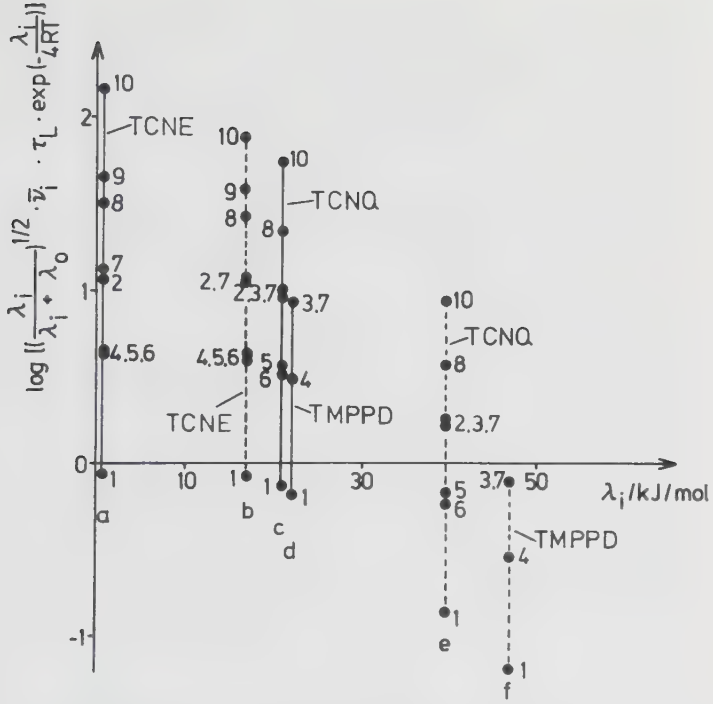


Abb. 31 Logarithmische Darstellung der Ungleichung (38) (S. 31) für TCNE/TCNE$^{\mp}$, TCNQ/TCNQ$^{\mp}$ und TMPPD/TMPPD^{+} (Numerierung: Tab. 3, Seite 47)

Die Verbindungen TCNQ und TMPPD liegen mit inneren Reorganisationsenergien in Grenzbereichen, wo mit Ungleichung (38) keine eindeutige Vorhersage über den Relaxationseinfluß der Lösungsmittel im präexponentiellen Faktor der Geschwindigkeitskonstante k_{ET} getroffen werden kann. Besser eignen sich dazu Verbindungen, wie TCNE, mit kleiner inneren Reorganisationsenergie oder aber solche mit sehr großer

innerer Reorganisationsenergie ($>$ 50 kJ/mol). Derartige Substanzen sollten aufgefunden werden, um an ihrem Reaktionsverhalten die theoretischen Vorhersagen zur Relaxationsabhängigkeit der Elektronenübertragung in Lösung zu überprüfen.

Anhang

A. 1. Messung der Viskositäten η

Vor den Messungen wurden die Lösungsmittel entsprechend dem in Anhang A. 7. beschriebenen Verfahren gereinigt. Die Lösungen verschiedener Zusammensetzung an Propylencarbonat und 1,4-Dioxan bzw. Sucrose und Dimethylsulfoxid wurden danach unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff vorbereitet. Die Viskositäten wurden dann in mindestens drei Versuchen mit einem Ostwald-Viskosimeter gemessen. An das Viskosimeter sind zwei Schliffe angebracht worden, die ein Arbeiten unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß erlaubten. Während der einzelnen Meßreihen wurde die Temperatur der Lösungen im Viskosimeter mit Hilfe einer Anordnung aus einem mit Wasser gefüllten, durchsichtigen Dewar-Gefäß, in welches das Viskosimeter eingetaucht war, und einem Thermostaten (der Firma Haake, Typ F3-C) auf 298 K konstant gehalten. Die Laufzeit der Flüssigkeit im Viskosimeter wurde gemessen; sie ist proportional der Viskosität; die Proportionalitätskonstante wurde an absolutem Alkohol bestimmt /vgl. 69/.

A. 2. Messung der Dielektrizitätskonstanten ε

Auch hier wurden wasser- und sauerstoffreie Lösungsmittel bzw. Lösungen verwendet.

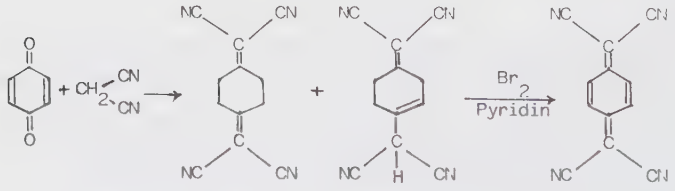
Die Dielektrizitätskonstante wurde, wie üblich, über die Kapazitäten eines mit Lösungsmittel oder mit Lösung als Dielektrikum gefüllten Kondensators gemessen. Die Kapazitäten wurden dabei indirekt über die Frequenz hochfrequenter Schwingung in einem elektrischen Schwingkreis nach dem Überlagerungsverfahren bestimmt /141/. Um Kapazitäten in der Meßanordnung zu eliminieren, welche die auf das Dielektrikum zurückzu-

führende Kapazität verfälschen, wurde gegen einen mit Luft gefüllten Kondensator gemessen. Während der Messungen waren die Lösungen auf 298 K thermostatiert. Zunächst wurde über den zu erwartenden Bereich der Dielektrizitätskonstanten ($2 < \varepsilon < 55$) eine Eichkurve mit verschiedenen reinen Lösungsmitteln aufgenommen, welche für die Apparatur den Zusammenhang Schwingungsfrequenz und Kapazität wiedergibt. Anhand dieser Eichkurve wurden dann über die gemessenen Frequenzen die Kapazitäten der Lösungsmittelgemische abgelesen.

A. 3. Messung der Brechungsindizes n_D^{25}

Meßgerät ist ein temperierbares Refraktometer nach Abbe /142/ (siehe auch /143/) der Firma Carl Zeiss, Jena. Die Meßtemperatur war 298 K. Die Wellenlänge des Meßstrahles war die der gelben Na-Linie (598 nm). Da durch die Meßanordnung der Brechungsindex des optischen Übergangs Luft/Lösung gemessen wurde, mußte noch auf den Übergang Vakuum/Lösung korrigiert werden. Der Korrekturfaktor ist 1.00027 /142/. Die Genauigkeit der Messungen wurde mit Lösungsmitteln, deren Brechungsindizes bekannt sind, kontrolliert.

A. 4. Darstellung von 7,7,8,8-Tetracyano-para-chinodimethan (TCNQ) /20/



I II IIIa IIIb IV

Eine Mischung aus 14 g Malondinitril (II), 1,4-Cyclohexandion (I), 6 ml Essigsäure und 2 g Ammoniumacetat in 200 ml Benzol wird im Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht, bis sich die theoretische Menge an Wasser abgeschieden hat (ca. 2 h). Die Mischung wird abgekühlt und festes 1,4-Bis-(dicyanomethylen)-cyclohexan (III) wird abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Nach der Umkristallisation aus Essigester erhält man ca. 15 g zur Weiterverarbeitung geeignetes Produkt.

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird bei 10 °C eine Mischung aus 12 g 1,4-Bis-(dicyanomethylen)-cyclohexan (III), 200 ml Acetonitril und 19.2 g Brom gerührt. Zu der Mischung werden dabei 19.2 ml Pyridin in ca. 15 min zugetropft, ohne die Temperatur von 10 °C zu überschreiten. Die Abreaktion erfolgt in weiteren 30 min bei ca. 0 °C. Danach läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, gibt ca. 300 ml kaltes Wasser zur Reaktionsmischung und filtriert ab. Der Filterkuchen wird gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute ist quantitativ. Umkristallisation aus Acetonitril und Sublimation im Vakuum ergibt für die ESR-Messungen gereinigtes TCNQ (Gelbe Kristalle).

A. 5. Darstellung von Tetra-(n-butyl)-7,7,8,8-tetracyano-para-chinodimethan ($(n\text{-But})_4N$ TCNQ) /13/

Die Synthese erfolgt indirekt über LiTCNQ.

Reaktionsgleichungen:

$$3\ LiI + 2\ TCNQ \longrightarrow 2\ Li^+TCNQ^- + Li^+ + I_3^-$$

$$LiTCNQ + (n\text{-But})_4N\ I \longrightarrow (n\text{-But})_4N\ TCNQ + LiI$$

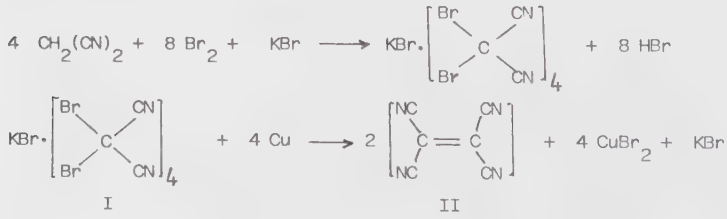
Zu einer kochenden Lösung von 10.2 g TCNQ in wasserfreiem und unter Stickstoff destilliertem Acetonitril (1000 ml) wird schnell eine kochende Lösung von 20 g Lithiumiodid in 50 ml gereinigtem Acetonitril getropft. Aus der dunkelbraunen Lösung beginnen sich schwarze Kristalle von LiTCNQ abzuscheiden. Nach 4 h wird das LiTCNQ unter Stickstoff abfiltriert und mit kaltem Acetonitril gewaschen, bis die Wachflüssigkeit hellgrün geworden ist. Danach wird mit viel Ether gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Äquimolare Mengen an LiTCNQ und Tetra-(n-butyl)-ammoniumjodid ($(n\text{-But})_4N$ I) in destilliertem Wasser werden unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Durch Metathese entsteht Tetra-(n-butyl)-ammonium-TCNQ; nach einer Reaktionszeit von ca. 5 h hat es sich nahezu quantitativ gebildet. Die Mischung wird abgekühlt und das Produkt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und nach dem Waschen mit Ether getocknet. Umkristallisation kann aus Acetonitril erfolgen. Es entsteht ein tiefblaues Kristallpulver, das sich sogar in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante (ε = 2.2) löst.

Die Lösungen der Radikalsalze des TCNQ in organischen Lösungsmitteln sind grün.

A. 6. Darstellung von Tetracyanoethylen (TCNE) /144/

Reaktionsgleichung:



Zunächst wird der Dibromomalononitril-Kaliumbromid-Komplex (I) synthetisiert: Dazu werden in einem Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter und Rührer 90 ml kaltes destilliertes Wasser, 9.9 g Malondinitril und 9.5 g Kaliumbromid gerührt und auf ca. 5 °C gekühlt. Zu dem Gemisch werden 48.8 g Brom zugetropft, wobei die Temperatur 10 °C nicht überschreiten darf. Nach 2 h Rühren im Eisbad wird der Komplex I abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen und trocken gesaugt. Das gewissenhaft im Vakuum getrocknete Produkt kann weiterverarbeitet werden.

Eine Mischung aus 25.4 g Komplex I, 100 ml getrockenem Benzol und 10 g Kupferpulver wird ca. 10 h unter Rückfluß gekocht. Die benzolische Phase färbt sich dabei zunehmend tiefgelb. Am Ende der Reaktion wird heiß filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 30 ml eingeengt und auf 5 °C abgekühlt, wobei Kristalle von TCNE (II) entstehen, die abgesaugt, getrocknet, aus trockenem Chlorbenzol umkristallisiert und im Vakuum sublimiert werden. Das Sublimat ist farblos kristallin.

A. 7. Reinigung der Lösungsmittel

Für die Vermessung des Elektronenaustausches mit Hilfe der ESR-Spektroskopie sind sauerstoff- und wasserfreie Lösungsmittel unmittelbare Voraussetzung. Bei der Reinigung der Lösungsmittel war deshalb größte Sorgfalt unumgänglich. Die zur Trocknung verwendeten Glasapparaturen wurden vorher gründlich gereinigt und im Vakuum ausgeheizt. Alle Lösungsmittel wurden vor der Trocknung durch die in Tab. 28 angegebenen Trockenmittel mit gereinigtem Stickstoff gesättigt und über wasserfreiem Natriumsulfat vorgetrocknet. Die Trocknung erfolgte durch mehrstündiges Kochen der Lösungsmittel mit den jeweiligen Trockenmitteln aus Tab. 28 unter Rückfluß in einer Atmosphäre aus sauerstofffreiem getrocknetem Stickstoff. Um Zersetzungen der Lösungsmittel durch Licht zu vermeiden wurden die bereits getrockneten Lösungsmittel

über den jeweiligen Trockenmitteln in Dunkelheit gelagert und erst unmittelbar vor ihrer Verwendung zunächst nochmals in Stickstoffatmosphäre gekocht und dann abdestilliert.

Tab. 28 Trockenmittel für die verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Trockenmittel
Acetonitril	Molekularsieb 3 Å
Propylencarbonat	Molekularsieb 10 Å
Dimethylsulfoxid	Molekularsieb 4 Å
Dimethoxyethan	Natrium mit Benzophenon als Indikator
Dichlormethan	Molekularsieb 4 Å
Tetrahydrofuran	Natrium mit Benzophenon als Indikator
Chloroform	Molekularsieb 4 Å
Brombenzol	Molekularsieb 4 Å
Anisol	Natrium mit Benzophenon als Indikator
1,4-Dioxan	Natrium mit Benzophenon als Indikator

Das Molekularsieb war bei 350 °C im Vakuum ausgeheizt.

Bei der Trocknung mit Molekularsieb wurden die Lösungsmittel zunächst durch eine ausgeheizte und mit dem Molekularsieb bestückte Säule geschickt und mit zusätzlichem Trockenmittel versetzt /145/.

A. 8. Bezugsquellen

Alle verwendeten Chemikalien wurden von der Firma Fluka, Neu-Ulm bezogen.

Symbole und Konstanten

1. Symbole

A	präexponentieller Faktor nach Arrhenius
a	große Halbachse im Ellipsoid
a(i)	Kopplungskonstante von Kern i
A(T)	präexponentieller Faktor
b	mittlere Halbachse im Ellipsoid
c	kleinste Halbachse im Ellipsoid
c_{rm}, c_{sm}	Hückelkoeffizienten der benachbarten Atome r und s im Orbital m
c_i	Konzentration an Stoff i
d	Reaktionsabstand
E_a	Arrhenius-Aktivierungsenergie
E_e	Zusatzenergie bei etherischen Lösungsmitteln
E_p	potentielle Energie
E_0	Energieunterschied der Zustände im Gleichgewicht (Minima)
$F(\varphi,\alpha)$	elliptisches Integral erster Ordnung
f	Bindungskraftkonstante
ΔG^o	freie Standardreaktionsenthalpie
ΔG^*	freie Aktivierungsenthalpie der Reorganisation
$g(H_{PS},q,t)$	vertikale Übergangswahrscheinlichkeit
$g(\bar{r},d)$	Abstandsparameter
H	Magnetfeldstärke
ΔH^o_{PP}	Nullinienbreite im ESR-Spektrum
ΔH_{PP}	Linienbreite im ESR-Spektrum
H_{PS}	Aufspaltungsenergie
H_R	Resonanzfeldstärke
$\Delta H^{\neq}$	Aktivierungsenthalpie nach Eyring
I_i	Intensität der ESR-Linie i
k	Geschwindigkeitskonstante

k_{12}, k_{-12}	Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (Hinreaktion, Rückreaktion)
K_a	Assoziationskonstante
k_a, k_{-a}	Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation (Hinreaktion, Rückreaktion)
k_{diff}	Diffusionsgeschwindigkeitskonstante
k_{ET}	diffusionskorrigierte Geschwindigkeitskonstante der Elektronenaustauschreaktion
K_n	Gleichgewichtkonstante der Reorganisation
k_n, k_{-n}	Reorganisationsgeschwindigkeitskonstanten (Hinreaktion, Rückreaktion)
k_{obs}	beobachtet Geschwindigkeitskonstante
M	Molmasse
m	Masse
N	Bindungsordnung
n_D^{25}	Brechzahl
n_i	Besetzungsgrad des Zustandes i
n_m	Zahl der Elektronen im Orbital m
P	Precursor-Komplex
P	Sprungwahrscheinlichkeit zwischen den adiabatischen Termen
p	π-Bindungsgrad
p	normierte Besetzungszahl
q	Reaktionskoordinate
q	Bindungslänge
$\dot{q}$	Geschwindigkeit des Übergangs über die Energiebarriere
R	Neutralsubstanz
$R^{\bullet-}$	zu R gehörendes Radikalanion
$\bar{r}$	mittlerer Radius
r_K	Radius einer Kugel
dr_K	Dicke der reaktiven Zone
S	Successor-Komplex
$\Delta S^{\neq}$	Aktivierungsentropie nach Eyring
T	absolute Temperatur (K)

t	Zeit
$U_i(q)$	Potential des Zustandes i als Funktion der Reaktionskoordinate q
v	Reaktionsgeschwindigkeit
$\langle v \rangle$	mittlere Geschwindigkeit (Geschwindigkeitsverteilung)
X_r	Elektronegativität des Atomes r
x	Molenbruch
Y'	Amplitude im ESR-Spektrum
Y'_o	maximale Amplitude im ESR-Spektrum
z	Zahl der Ladungen
α, β	Steigungen der diabatischen Potentiale im Schnittbereich
γ	Lösungsmittelparameter
ε	Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon(t)$	Energieunterschied als Funktion der Zeit
η	Viskosität
κ	Elektronenübergangswahrscheinlichkeit
λ	Reorganisationsenergie
λ_i	innere Reorganisationsenergie
λ_o	äußere Reorganisationsenergie
μ	reduzierte Masse
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\bar{\tilde{\nu}}_i$	mittlere Frequenz der Valenzschwingungen
ν_n	Kernfrequenzfaktor
$\bar{\tilde{\nu}}_o$	mittlere Frequenz der Solvent-Schwingungen
ξ	Landau-Zener Faktor
τ	Relaxationszeit
τ_e	Relaxationszeit des Elektronenaustausches
τ_i	durch chemische Reaktion bedingte Relaxationszeit
$\tilde{\tau}_L$	longitudinale Relaxationszeit
τ_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
τ_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
τ_D	Debye-Relaxationszeit

	Gauss-Verteilungsfunktion
	Kreisfrequenz
	Frequenzunschärfe
ω_j	Resonanzfrequenzen benachbarter Linien

2. Konstanten

c	Lichtgeschwindigkeit	$= 2.997925 \cdot 10^{8}$ m/s
e_o	Elementarladung	$= 1.60219 \cdot 10^{-19}$ As
h	Plancksche Konstante	$= 6.62618 \cdot 10^{-34}$ Js
$\hbar = h/2\pi$		$= 1.05459 \cdot 10^{-34}$ Js
k_b	Boltzmann-Konstante	$= 1.38066 \cdot 10^{-23}$ J/molK
N_L	Loschmidt-Zahl	$= 6.023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
R	Gaskonstante	= 8.314 J/molK
ε_o	Influenzkonstante	$= 8.8542 \cdot 10^{-12}$ As/Vm

Literaturverzeichnis

/1/ R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **24** (1956) 966.

/2/ R. A. Marcus, J. Phys. Chem. **67** (1963) 853.

/3/ R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **43** (1965) 679.

/4/ R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem. **15** (1964) 155.

/5/ R. A. Marcus, Electrochimica Acta **13** (1968) 995.

/6/ R. A. Marcus, in 'Special Topics in Electrochemistry', ed. P. A. Rock, Elsevier, Amsterdam (1977) S. 161.

/7/ R. A. Marcus, in 'Dahlem Workshop on the Nature of Seawater', ed. E. D. Goldberg, Berlin (1977) S. 475.

/8/ R. A. Marcus, in 'Dahlem Workshop: Light-Induced Charge Separation in Biology and Chemistry', eds. H. Gerischer, J. J. Katz, Berlin (1978) S. 15.

/9/ L. D. Zusman, Chem. Phys. **49** (1980) 295.

/10/ G. v. d. Zwan, J. T. Hynes, J. Chem. Phys. **76** (1982) 2993.

/11/ D. F. Calef, P. G. Wolynes, J. Phys. Chem. **87** (1983) 3387.

/12/ D. F. Calef, P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. **78** (1983) 470.

/13/ L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Bensonet, W. E. Mochel, J. Amer. Chem. Soc. **84** (1962) 3374.

/14/ W. D. Phillips, J. C. Rowell, S. I. Weissman, J. Chem Phys. **33** (1960) 626.

/15/ P. H. H. Fischer, C. A. McDowell, J. Amer. Chem. Soc. **85** (1963) 2694.

/16/ M. T. Jones, W. R. Hertler, J. Amer. Chem. Soc. **86** (1964) 1886.

/17/ T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, J. Amer. Chem. Soc. **79** (1957) 2340.

/18/ T. L. Cairns, J. Amer. Chem. Soc. **80** (1958) 2775.

/19/ V. Merryfield, W. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. **80** (1958) 2778.

/20/ W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan,

J. Amer. Chem. Soc. **80** (1958) 2783.
/21/ D. S. Acker, W. R. Hertler, J. Amer. Chem. Soc. **84** (1962) 3370.
/22/ K. Menke, S. Roth, Chemie in unserer Zeit **20** (1986) 1.
/23/ K. Menke, S. Roth, Chemie in unserer Zeit **20** (1986) 33.
/24/ J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr., J. H. Perlstein, J. Amer. Chem Soc. **95** (1973) 948.
/25/ L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagaishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, Solid State Commun. **12** (1973) 1125.
/26/ C. Hamann, J. Heim, H. Burghardt, 'Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter', Vieweg, Braunschweig (1981).
/27/ W. A. Little, Phys. Rev. **134 A** (1964) 1416.
/28/ W. Haran, Z. Luz, M. Shporer, J. Amer. Chem. Soc. **96** (1974) 4788.
/29/ M. T. Watts, M. L. Lu, M. P. Eastman, J. Phys. Chem. **77** (1973) 625, 2959.
/30/ M. A. Komarynsky, A. C. Wahl, J. Phys. Chem. **79** (1975) 695.
/31/ M. Ogasawara, H. Takaoka, K. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46** (1973) 35.
/32/ M. Sharp, J. Electroanal. Chem. **88** (1978) 193.
/33/ W. Harrer, G. Grampp, W. Jaenicke, Chem. Phys. Lett. **112** (1984) 263.
/34/ I. V. Alexandrov, V. I. Gol'danskii, Chem. Phys. **87** (1984) 455.
/35/ A. Kapturkiewicz, B. Behr, J. Electroanal. Chem. **179** (1984) 187.
/36/ M. Opałło, A. Kapturkiewicz, Electrochim. Acta **30** (1985) 1301.
/37/ M. Opałło, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I **82** (1986) 339.
/38/ M. J. Weaver, Th. Gennett, Chem. Phys. Lett. **113** (1985) 213.
/39/ Th. Gennett, D. F. Milner, M. J. Weaver, J. Phys. Chem. **89** (1985) 2787.
/40/ J. T. Hupp, M. J. Weaver, J. Phys. Chem. **89** (1985) 2795.
/41/ X. Zhang, J. Leddy, A. J. Bard, J. Amer. Chem Soc. **107** (1985) 3719.
/42/ D. Huppert, H. Kanete, E. M. Kosower, Faraday Discussion Chem. Soc. **74** (1983) 161.

/43/ M. Hanack, G. Pawlowski, Naturwissenschaften **69** (1982) 266.
/44/ W. F. Libby, J. Phys. Chem. **56** (1952) 863.
/45/ W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London **A 34** (1931) 137.
/46/ J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. **48** (1952) 828.
/47/ J. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc. **48** (1952) 937.
/48/ M. Born, Z. Phys. **45** (1920) 1.
/49/ H. Gerischer, Z. Elektrochem. **54** (1952) 863.
/50/ H. Gerischer, Z. Phys. Chem. N. F. **26** (1960) 223, 325.
/51/ M. Ya. Ovchinnikova, Russian Theor. Exp. Chem. **17** (1981) 507.
/52/ A. M. Kuznetsov, Elektrokhimiya **20** (1984) 1226.
/53/ J. Ulstrup, 'Lecture Notes in Chemistry', Springer, Berlin (1979) S. 419.
/54/ R. D. Cannon, 'Electron Transfer Reactions', Butterworths, London (1980) S. 351.
/55/ W. Albery, Ann. Rev. Phys. Chem. **31** (1980) 227.
/56/ N. Sutin, in 'Progress in Inorganic Chemistry', Vol. 30 ed. S. J. Lippard, Wiley, New York (1983) S. 442.
/57/ N. Sutin, Ann. Rev. Phys. Chem. **35** (1984) 437.
/58/ B. L. Tempe, H. L. Friedman, J. Chem. Phys. **76** (1982) 1410.
/59/ J. Ladik, 'Quantenchemie', Enke, Stuttgart (1973) S. 143.
/60/ G. Grampp, G. Stiegler, Zeitschrift f. Physikal. Chemie, **141** (1984) 185.
/61/ W. Gordy, J. Chem. Phys. **15** (1947) 305.
/62/ W. Gordy, J. Chem. Phys. **14** (1946) 305.
/63/ L. Pauling, 'Nature of the Chemical Bond', Cornell, New York (1960).
/64/ A. C. Smith, 'Applied Infrared Spectroscopy', Wiley & Sons, London (1979).
/65/ G. Grampp, W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88** (1984) 325.
/66/ Jahnke, Emde, Lösch, 'Tabellen höherer Funktionen', Teubner, Stuttgart (1960).

/67/ G. Grampp, Dissertation Erlangen (1981).
/68/ C. Rüssel, Dissertation Erlangen (1984).
/69/ G. v. Coll, Dissertation Erlangen (1986).
/70/ W. Jaenicke, G. Grampp, W. Harrer, Proc. VIII Symp. on Electrochem. Reactions in Nonaqueous and Mixed Solvents, Poznan (1985).
/71/ D. R. Rosseinsky, Comments Inorg. Chem. 3 (1984) 153.
/72/ R. R. Dogonadze, A. M Kuznetsov, Electrocim. Acta 26 (1981) 1595.
/73/ B. Brunschwig, J. Logan, M. D. Newton, N. Sutin, J. Amer. Chem. Soc. 102 (1980) 5798.
/74/ N. Sutin, B. S. Brunschwig, ACS Symp. Ser 198 (1982) 105.
/75/ Y. I. Dakhnovskii, A. A. Ovchinnikov, Chem. Phys. 80 (1983) 3759.
/76/ H. A. Kramers, Physica 7 (1940) 284.
/77/ A. I. Burshtein, A. G. Kofmann, Chem. Phys. 40 (1979) 289.
/78/ B. I. Yakobson, A. I. Burshtein, Chem. Phys. 49 (1980) 385.
/79/ H. Fröhlich, 'Theory of Dielectrics', Oxford Univ. Press, London (1958).
/80/ J. H. Seinfeld und L. Lapidus, 'Mathematical Methods in Chemical Engineering', Vol. 3, Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs (1974).
/81/ H. G. Zachmann, 'Mathematik für Chemiker', Verlag Chemie, Weinheim (1984).
/82/ H. L. Friedman, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 79 (1983) 1465.
/83/ V. G. Levich in 'Physical chemistry - an advanced treatise', Vol. 9 B, eds. H. Henderson, W. Yost, Academic Press, New York (1970) S. 985.
/84/ B. Brunschwig, J. Logan, M. D. Newton, N. Sutin, J. Amer. Chem. Soc. 102 (1980) 5798.
/85/ P. W. Atkins, 'Physical Chemistry', Oxford Univ. Press, Oxford (1978).
/86/ J. E. Wertz, J. R. Bolton, 'Electron Spin Resonance, Elementary Theory and Practical Applications', McGraw-Hill, New York (1972).
/87/ F. Gerson, 'Hochauflösende ESR-Spektroskopie', Verlag Chemie,

Weinheim (1967).
/88/ K. Scheffler, H. B. Stegmann, 'Elektronenspinresonanz', Springer Verlag, Berlin (1970).
/89/ F. Schneider, M. Plato, 'Elektronenspinresonanz, Experimentelle Technik', Thieme Verlag, München (1971).
/90/ L. A. Bljumenfeld, W. W. Wojewodski, A. G. Semjonow, 'Die Anwendung der paramagnetischen Elektronenresonanz in der Chemie', Akademische Verlagsanstalt, Frankfurt (1960).
/91/ C. P. Poole Jr., 'Electron Spin Resonance, Comprehensive Treatise on Experimental Techniques', Wiley & Sons, New York (1967).
/92/ N. Atherton, 'Electron Spin Resonance', Wiley & Sons, New York (1973).
/93/ W. Gordy, 'Theory and Applications of Electron Spin Resonance', in 'Techniques of Chemistry', Vol. XV, ed. W. West, Wiley & Sons New York (1980).
/94/ C. S. Johnson Jr., J. B. Holz, J. Chem. Phys. **50** (1969) 4420.
/95/ H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, J. Chem. Phys. **21** (1953) 279.
/96/ H. M. McConnell, S. B. Berger, J. Chem. Phys. **27** (1957) 230.
/97/ R. Chang, J. Chem. Educ. **47** (1970) 563.
/98/ K. S. Chen, N. Hirota, in 'Techniques of Chemistry', Vol. VI, ed. A. Weissberger, Wiley & Sons, New York (1974).
/99/ A. Carrington, Mol. Phys. **5** (1962) 425.
/100/ L. H. Piette, W. D. Andersen, J. Chem. Phys. **30** (1959) 899.
/101/ T. A. Miller, R. N. Adams, P. M. Richards, J. Chem. Phys. **44** (1966) 4022.
/102/ J. Kaplan, J. Chem. Phys. **28** (1953) 278.
/103/ J. Kaplan, J. Chem. Phys. **29** (1959) 462.
/104/ S. Alexander, J. Chem. Phys. **37** (1962) 967.
/105/ S. Alexander, J. Chem. Phys. **37** (1962) 974.
/106/ J. R. Norris Jr., Chem. Phys. Lett. (1967) 333.
/107/ G. Stiegler, Dissertation Erlangen (1983).
/108/ G. Gramop, G. Stiegler, J. Magn. Res. (1986) im Druck.

/109/ U. M. Gösele, Progr. Reaction Kinetics **13** (1984) 63.

/110/ JEOL, 'Instruction Manual'.

/111/ G. Grampp, Rev. Sci. Instr. **56** (1985) 2050.

/112/ C. Reichardt, 'Lösungsmittelefekte in der organ. Chemie', Verlag Chemie, Weinheim (1969).

/113/ R. C. Weast, eds. , 'Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Florida (1984).

/114/ J. A. Riddick, W. B. Burger, 'Organic Solvents', New York (1976).

/115/ Y. Y. Akhadov, 'Dielectric Properties of Binary Solutions', Pergamon Press, Oxford (1981).

/116/ National Academy of Science - National Research Council, 'Digest of Literature on Dielectrics', Washington D. C. (1960 bis 1978).

/117/ Landolt - Börnstein, Vol. II, 6, Springer, Berlin (1959).

/118/ G. P. Srivastava, et al., Indian J. Pure Appl. Phys. **9** (1971) 364.

/119/ A. von Hippel, R. Mykolajewycz, A. H. Runck, W. B. Westphal, J. Chem. Phys. **57** (1972) 2560.

/120/ E. A. S. Cavel, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **70** (1976) 78.

/121/ H. Behret, F. Schmithals, J. Barthel, Z. Phys. Chem. N. F. **96** (1975) 73.

/122/ A. Das, et al., Bul. Chem. Soc. Jpn **46** (1973) 3070.

/123/ S. K. Garg, C. P. Smyth, J. Chem. Phys. **42** (1965) 1397.

/124/ T. V. Gopalan, P. K. Kadaba, J. Phys. Chem. **72** (1968) 3676.

/125/ G. Klages, R. Langpape, Z. Naturforschung **15 a** (1960) 964.

/126/ J. G. Berberian, R. H. Cole, J. Amer. Chem. Soc. **90** (1968) 3100.

/127/ F. F. Hanna, K. N. Abd-El-Nour, Z. Phys. Chem. **246** (1971) 168.

/128/ D. M. Roberti, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc. **82** (1960) 2106.

/129/ J. G. Powles, J. Chem. Phys. **21** (1953) 633.

/130/ G. Grampp, W. Jaenicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88** (1984) 335.

/131/ D'Ans - Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Teil 1, Springer, Berlin (1964).

/132/ G. Grampp, W. Jaenicke, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **81** (1985) 1035.

/133/ E. Heilbronner, H. Bock, 'Das HMO - Modell und seine Anwendung' Bd.1, Verlag Chemie, Weinheim (1968).

/134/ R. E. Long, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, Acta Cryst. **18** (1965) 932.

/135/ D. A. Bekoe, K. N. Trueblood, Zeitschr. Kristallographie **113** (1960) 1.

/136/ E. Kamitsos, W. M. Risen, J. Chem. Phys. **79** (1983) 5808.

/137/ D. P. Penfold, W. M. Lipscomb, Acta Cryst. **14** (1961) 589.

/138/ J. R. Anderson, C. J. Fritchie Jr., Second National Meeting, Society of Applied Spectroscopy, San Diego, Paper 111 (1963).

/139/ J. J. Hückel, J. P. Devlin, J. Chem. Phys. **58** (1973) 4750.

/140/ W. Harrer, G. Grampp, W. Jaenicke, zur Veröffentlichung eingereicht.

/141/ U. Eucken, R. Suhrmann, 'Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben', Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1948) S. 312.

/142/ U. Eucken, R. Suhrmann, 'Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben', Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1948) S. 255.

/143/ F. Weigert, 'Optische Methoden in der Chemie', Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1927).

/144/ R. A. Carboni, Organic Synthesis, Coll. Vol. IV (1963) 877.

/145/ Broschüre 'Trocknen im Labor', Merck, Darmstadt.

Lebenslauf:

Name:		Harrer
Vornamen:		Wolfgang, Maria
Geburtsort:		8484 Grafenwöhr
Geburtsdatum:		22. 02. 1957
Familienstand:		verheiratet
Wohnanschrift:		Gerhart - Hauptmann - Str. 15/10 8520 Erlangen
Eltern:		Josef Harrer, Schmied Veronika Harrer, geborene Dollmantel, Arbeiterin
Schulbildung:	1963 bis 1967	Volksschule Grafenwöhr
	1967 bis 1976	Mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium Eschenbach
	25. 06. 1976	Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife
Studium:	1976	Ruhr-Universität Bochum Fachbereich Chemie-Diplom
	1977 bis 1981	Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
	19. 03. 1979	Diplom-Vorprüfung
	24. 06. 1981	Diplom-Hauptprüfung
	1981 bis 1982	Diplomarbeit am Institut für Physikal. und Theoret. Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg LS Prof. Dr. W. Jaenicke
	17. 08. 1982	Diplom verliehen
	seit 09. 1982	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikal. und Theoret. Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg LS Prof. Dr. W. Jaenicke

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel.09131/22990